

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava

Centrum nanotechnologií

Univerzitní studijní programy

**Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace  
organického sulfidu**

**Optimization of the reaction conditions of catalytic  
oxidation of the organic sulphide**

**Student:** Daniela Spustová

**Vedoucí bakalářské práce:** Mgr. Iveta Martausová, Ph.D.

**Datum odevzdání:** 15. května 2017

Ostrava 2017

## Zadání bakalářské práce

Student: **Daniela Spustová**  
Studijní program: B3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie  
Téma: **Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace organického sulfidu**  
**Optimization of the reaction conditions of catalytic oxidation of the organic sulphide**  
Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce se bude zabývat optimalizací reakčních podmínek oxidace organického sulfidu za využití katalyzátoru s titánem jako nositelem katalytické aktivity a peroxidem vodíku jako oxidačním činidlem. Cílem práce je sledování a srovnání vlivu rozdílných reakčních podmínek (aktivace a přítomnost katalyzátoru, rozdílné poměry reakčních složek, vliv teploty) na výsledné produkty. Průběh reakce bude analyzován technikou plynové chromatografie, po nastavení vhodných podmínek analýzy a kalibrace reakčních složek.

Téma bude řešeno ve spolupráci s Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského (AV ČR) v Praze na poskytnutých katalyzátorech.

### Seznam doporučené odborné literatury:


- J. Přech, R.E. Morris, J. Čejka, Selective oxidation of bulky organic sulphides over layered titanosilicate catalysts, *Catalysis Science & Technology* 6 (2016) 2775-2786.
- V. Hulea, P. Moreau and F. Di Renzo, Thioether oxidation by hydrogen peroxide using titanium-containing zeolites as catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, 111, 325.
- B. M. Trost, Chemical Chameleons. Organosulfones as synthetic building blocks, *The Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1988, 61, 107.
- Swartz, Michael a Ira S. Krull, *Analytical method development and validation*, New York: Marcel Dekker, c1997. ISBN 0-8247-0115-1.
- P. Klouda, *Moderní analytické metody*, Nakladatelství P. Klouda 1996.
- J. Krupka, Vyhodnocování chromatografických dat, VŠCHT, online: <http://tresen.vscht.cz/kot/wp-content/uploads/D-Krupka-2012.pdf>

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí bakalářské práce: **Mgr. Iveta Martausová, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2016

Datum odevzdání: 15.05.2017

  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
vedoucí katedry



  
\_\_\_\_\_  
prof. Ing. Petr Noskivič, CSc.  
prorektor pro studium

**Místopřísežné prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením vedoucí bakalářské práce a uvedla jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě 15. 5. 2017

.....  
Podpis studenta

Prohlašuji, že:

- Jsem byla seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§ 35 ods. 3).
- Souhlasím s tím, že bakalářská práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.
- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.
- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci, nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněná v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- Beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1988 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě dne: .....

Podpis: .....

Jméno a příjmení autora práce: Daniela Spustová

Adresa trvalého pobytu autora práce: Metylovice 73, 739 49, Metylovice

**Poděkování:**

V první řadě bych chtěla poděkovat své vedoucí Mgr. Ivetě Martausové, PhD. za bezmeznou trpělivost, cenné rady, ochotu, ale především za poskytnutou příležitost. Také bych ráda poděkovala Ing. Zdeňku Lacnému za provedení chromatografických analýz a za propůjčení laboratoře.

Velké díky patří Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, a to za poskytnuté katalyzátory a odborné rady.

## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá katalytickou oxidací fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku; jako katalyzátory byly použity rozdílné modifikace titanosilikátu-1 (TS-1). Odebrané vzorky byly analyzovány pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem a pro vyhodnocení výsledků byla použita metoda vnitřního standardu. Mezi sledovanými parametry byly konverze výchozí látky, selektivita produktů a výtěžky produktů.

**Vzor citace:** Spustová, Daniela. *Optimalizace reakčních podmínek katalytické oxidace organického sulfidu*. Ostrava, 2017, 75 s. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Mgr. Iveta Martausová, Ph.D.

## ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on catalytic oxidation of methyl phenyl sulphide with hydrogen peroxide; different modifications of titaniumsilicate-1 (TS-1) were used as catalysts. The samples were analyzed using gas chromatography with flame ionization detector and internal standard method was used for data evaluation. Key parameters conversion of substrate, yield and selectivity of products were followed.

**Reference format:** Spustová, Daniela. *Optimization of the reaction conditions of catalytic oxidation of the organic sulphide*. Ostrava, 2017, 75 p. Bachelor thesis. VŠB – Technical University of Ostrava. Supervisor Mgr. Iveta Martausová, Ph.D.

## OBSAH

SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A OZNAČENÍ.....	10
1. ÚVOD A CÍLE.....	12
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	13
2.1. Katalýza.....	13
2.1.1. Úvod do katalytických reakcí.....	13
2.1.2. Sledované vlastnosti katalyzátoru.....	15
2.1.3. Heterogenní katalýza.....	17
2.2. Zeolity.....	19
2.2.1. Hierarchické zeolity.....	22
2.2.2. Vrstevnaté zeolity.....	21
2.3. Titanosilikátové zeolity.....	23
2.3.1. TS-1.....	23
2.3.2. Charakteristika titanosilikátových zeolitů.....	25
2.4. Oxidace.....	26
2.4.1. Oxidace organických sulfidů.....	27
2.4.2. Oxidace organických sulfidů pomocí peroxidu vodíku.....	28
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	29
3.1. Použité chemikálie.....	29
3.2. Použité přístroje.....	29
3.3. Katalyzátory.....	30
3.3.1. Aktivace katalyzátoru.....	31
3.4. Oxidace fenyl(methyl)sulfidu peroxidem vodíku.....	31
3.4.1. Vliv rozdílných reakčních podmínek.....	32
3.4.2. Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.....	35
3.4.3. Vyhodnocení experimentů.....	36
4. DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	40
4.1. Charakterizace použitých katalyzátorů.....	40
4.2. Reprodukovatelnost výsledků.....	43
4.3. Vliv struktury katalyzátoru.....	46
4.4. Vliv teploty.....	47
4.5. Vliv přídavku rozdílného množství peroxidu vodíku.....	50
4.6. Vliv rozdílného dávkování peroxidu vodíku.....	52
4.7. Vliv rozdílného poměru substrát/katalyzátor.....	54
4.8. Vliv přítomnosti a aktivace katalyzátoru.....	56



5. ZÁVĚR.....	58
LITERATURA.....	60
SEZNAM PŘÍLOH.....	68
PŘÍLOHY.....	69

## SEZNAM SYMBOLŮ, ZKRATEK A OZNAČENÍ

A	Výchozí látka
ACN	Acetonitril
ADOR	Assembly + Dissassembly + Organization + Reassembly
$A_i$	Plocha píku složky i
$A_{st}$	Plocha píku standardu
FID	Plamenově ionizační detektor
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
IZA	Mezinárodní zeolitová asociace
$k_i$	Kalibrační faktor složky i
FMS	Fenyl(methyl)sulfid
FMSO	Fenyl(methyl)sulfoxid
FMSO <sub>2</sub>	Fenyl(methyl)sulfon
$n_A$	Látkové množství výchozí látky v průběhu reakce
$n_{A0}$	Počáteční látkové množství výchozí látky
$n_i$	Látkové množství látky i
$n_P$	Látkové množství vzniklého produktu
$n_{st}$	Látkové množství standardu
P	Produkt reakce
R <sub>1,2</sub>	Uhlovodíkové zbytky
SEM	Řádkovací elektronová mikroskopie
Si/Ti	Molární poměr křemíku a titanu
S <sub>P</sub>	Selektivita k produktu
s/c	Poměr substrát/katalyzátor
s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Poměr substrát/peroxid vodíku
STP	Standardní tlakové podmínky
TOF	Frekvence přeměny
TON	Číslo přeměny
TS-1	Titanosilikát-1
TS-1/lam	Lamelární titanosilikát-1
TS-1/PiIiSi	Pilířovaný titanosilikát-1
V <sub>mikro</sub>	Objem mikropórů
V <sub>tot</sub>	Celkový objem pórů
X <sub>A</sub>	Konverze výchozí látky

XANES	Rentgenová absorpce v blízkosti absorpční hrany
X <sub>FMS</sub>	Konverze fenyl(methyl)sulfidu
XRD	Rentgenová difrakční analýza
Y <sub>P</sub>	Výtěžek
v <sub>A</sub>	Stechiometrický koeficient výchozí látky
v <sub>P</sub>	Stechiometrický koeficient produktu

## 1. ÚVOD A CÍLE

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací reakčních podmínek oxidace organického sulfidu, kterým je fenyl(methyl)sulfid, pomocí peroxidu vodíku. Při oxidaci jsou použity heterogenní katalyzátory s titanem, konkrétně různé modifikace titanosilikátu-1 (klasický TS-1, vrstevnatý TS-1, pilířovaný TS-1). Jedná se o katalyzátory struktury MFI s aktivními centry titanu.

Oxidace organických sulfidů je významná chemická reakce, kterou vznikají organické sulfoxidy a sulfony. Jako oxidační činidlo je použit peroxid vodíku. Jeho použití je velice výhodné z ekologického i ekonomického hlediska, protože z něj vzniká pouze voda jako vedlejší produkt. Využití heterogenního katalyzátoru je rovněž žádoucí, protože na rozdíl od homogenního katalyzátoru jej lze snadno oddělit od reakční směsi a díky dobré tepelné stabilitě je možné jej opakovaně aktivovat, tzv. regenerovat, tedy zbavit uhlíkatých nečistot a znovu použít.

Hlavním cílem této práce je sledovat vliv změny reakčních podmínek na průběh chemické reakce. Mezi sledované faktory patří vliv teploty reakční směsi, přítomnost katalyzátoru, aktivace katalyzátoru, poměr reakčních složek a struktura použitého katalyzátoru.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Katalýza

Katalyzátory mají nezastupitelnou roli v průmyslových aplikacích, jelikož umožňují provedení chemické reakce za technologicky a ekonomicky přijatelných podmínek. Přibližně 85-90 % produktů chemického průmyslu při své výrobě prochází katalytickým procesem, přičemž devět z deseti procesů využívá heterogenní katalyzátor [1-3].

Katalyzátory nalézají uplatnění v oblasti ochrany životního prostředí, zpracování ropy, petrochemickém průmyslu, farmaceutickém průmyslu a v oblasti výroby polymerních materiálů. Typickými reakcemi v chemickém průmyslu jsou především alkylace, isomerizace, oxidace, hydrogenace, dehydrogenace a organické syntézy [2,4]. V rafinerském průmyslu jsou nejdůležitější katalyzátory pro krakování, alkylace nebo reformování [2].

Z konkrétních příkladů lze uvést např. Haber – Boschovu syntézu amoniaku, z něhož se vyrábějí dusíkatá hnojiva. Při této reakci se využívá katalyzátor na bázi železa [5,6]. Vzniklý amoniak je možno použít k přípravě kyseliny dusičné pomocí Ostwaldova procesu. Opět se jedná o katalyzovaný proces, kde se využívá Pt/Rh katalyzátor [7]. Zavedení katalyzátorů na bázi zeolitů do rafinerského průmyslu zvýšilo produkci benzínu přibližně o 30 %, což je z ekonomického hlediska velice významný nárůst [3].

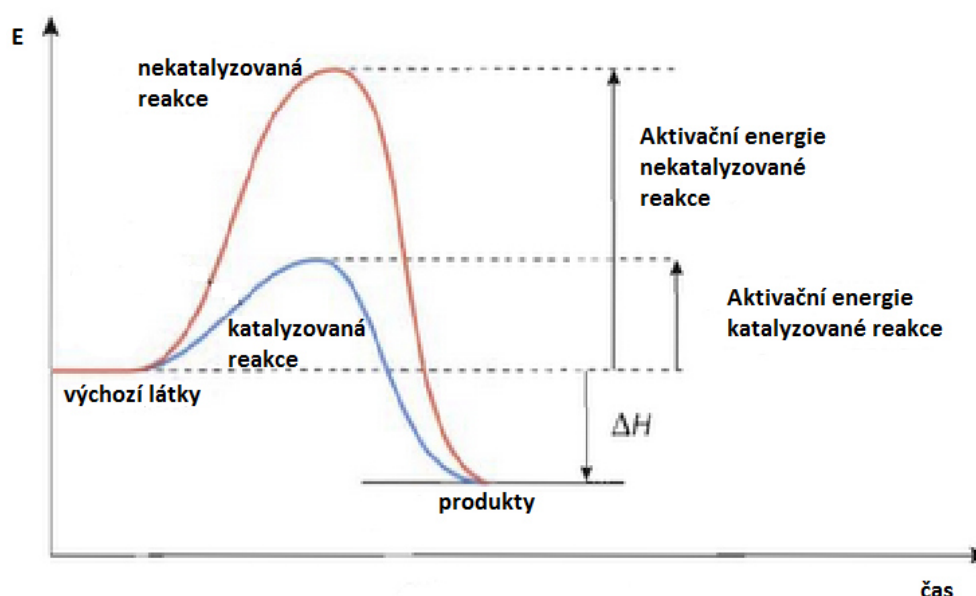
V budoucnosti lze očekávat uplatnění katalytických procesů v celé řadě oblastí, jako je výroba biopolymerů, fotokatalytické čištění vody nebo výroba paliv z obnovitelných zdrojů [2].

#### 2.1.1. Úvod do katalytických reakcí

Pojem katalýza poprvé použil roku 1835 baron J. J. Berzelius. Tento termín použil ve spojitosti s reakcemi, jejichž průběh je ovlivňován látkami, které nejsou při reakci spotřebovávány, ale ovlivňují její rychlost [8].

Jako katalyzátor se rozumí látka, která ovlivňuje rychlost chemické reakce, ale neobjevuje se v sumárním zápisu reakce. Katalyzátor nemá vliv na rovnováhu chemické reakce, ale pouze přispívá k jejímu rychlejšímu dosažení. Další jeho významnou vlastností je jeho schopnost řídit průběh reakce z pohledu selektivit [9,10].

V případě vysoké aktivační energie reakce je pouze malé množství molekul schopno chemické přeměny, ostatní molekuly nemají dostatečnou energii. Funkce katalyzátoru spočívá v tom, že výsledné přeměny se dosahuje jiným, energeticky méně náročným mechanismem než u nekatalyzované reakce [9], viz obr. 1.



**Obrázek 1:** Schematické znázornění katalytického procesu [11]

Katalýzu lze rozdělit na homogenní, heterogenní a enzymatickou. Enzymatická katalýza se uplatňuje při biochemických reakcích a vyznačuje se dvěma významnými rysy – specifíčností a vysokou účinností [9]. Specifíčností se rozumí schopnost enzymů katalyzovat pouze určitou reakci. To znamená, že většinou pro reakci daného substrátu musí buňka vyrobit jiný enzym. Vysoká katalytická účinnost umožňuje enzymům přeměnit řádově 10 až  $10^5$  molekul za jednu sekundu [12]. V případě homogenní katalýzy se výchozí látky, produkty i katalyzátor vyskytují ve stejné fázi. U heterogenní katalýzy je katalyzátor v jiné fázi než reaktanty – většinou v pevné a reaktanty pak v plynné nebo kapalně [1,13]. Hlavní výhodou heterogenního katalyzátoru je jeho poměrně nenáročná separace od produktů chemické reakce. Navíc heterogenní katalyzátor snáší náročné podmínky lépe než homogenní katalyzátor [8]. Na druhou stranu homogenní katalyzátor obsahuje většinou pouze jeden typ aktivních center, díky čemuž vykazuje větší specifíčnost oproti heterogennímu katalyzátoru, ve kterém může být přítomno více druhů aktivních center [14].

### 2.1.2. Sledované vlastnosti katalyzátoru

Účinek katalyzátoru se obvykle popisuje pomocí aktivity, selektivity a konverze za účelem optimalizace jeho působení. V průmyslu je pozornost věnována i jiným parametrům katalyzátoru, jako jsou mechanická a tepelná stabilita, ekonomická nenáročnost, recyklovatelnost, náročnost separace, produktivita, jeho morfologie a další [15].

Konverze ( $X_A$ ) výchozí látky A udává, jaká část výchozí látky během reakce zreagovala. Může nabývat hodnot  $<0;1>$ . Hodnota 0 odpovídá situaci, kdy nezreagovala žádná molekula výchozí látky a hodnota 1 odpovídá případu, kdy zreagovala všechna výchozí látka. Je definována jako podíl zreagovaného látkového množství látky A a počátečního látkového množství této sloučeniny [2], viz vzorec 1:

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1)$$

$X_A$  – konverze výchozí látky

$n_{A0}$  – počáteční látkové množství výchozí látky

$n_A$  – látkové množství výchozí látky v průběhu reakce

Vysoká aktivita katalyzátoru je žádoucí, jelikož umožňuje provádět reakce za mírnějších reakčních podmínek. V případě velmi aktivního katalyzátoru je jeho spotřeba mnohem menší, než je tomu v případě méně aktivního katalyzátoru. Lze ji vyjádřit pomocí čísla přeměny (TON) a frekvence přeměny (TOF). Číslo přeměny TON udává počet molekul substrátu, které jsou přeměněny jedním aktivním místem (vzorec 2). Frekvence přeměny TOF je poté definována jako číslo přeměny za jednotku času (vzorec 3). Jinými slovy, frekvence přeměny TOF vyjadřuje aktivitu katalyzátoru zohledňující počet aktivních center. Problémem využití hodnot TOF je náročné zjištění počtu aktivních center. V případě homogenní katalýzy je aktivní každá molekula katalyzátoru a počet aktivních center je dobře definován, kdežto u heterogenní katalýzy je určení počtu aktivních center náročnější [2,15,16]:

$$TON = \frac{[produkt]}{[katalyzátor]} \quad (2)$$

$$TOF = \frac{[produkt]}{[katalyzátor] \cdot čas} \quad (3)$$

Selektivita ( $S_P$ ) je schopnost katalyzátoru usměrnit reakci žadaným směrem v případě, kdy vzniká více než jeden produkt. Vysoká selektivita se projeví potlačením nežádoucích konkurenčních a následných reakcí. Je velice důležitá pro posouzení vhodnosti nastavených podmínek u námi sledované reakce. Selektivita katalyzátoru je definovaná jako podíl látkového množství vzniklého produktu P a látkového množství zreagované výchozí látky A (vzorec 4). Jinými slovy se jedná o podíl látkového množství daného produktu a látkového množství všech produktů. Při výpočtu je nezbytné zohlednit stechiometrické koeficienty jednotlivých látek účastnících se chemické reakce [2,15,17]:

$$S_P = \frac{\frac{n_P}{|v_P|}}{\frac{n_{A0} - n_A}{|v_A|}} = \frac{n_P}{n_{A0} - n_A} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \quad (4)$$

$S_P$  – selektivita k produktu

$n_P$  – látkové množství vzniklého produktu

$n_{A0}$  – počáteční látkové množství výchozí látky

$n_A$  – látkové množství výchozí látky v průběhu reakce

$v_A, v_P$  – stechiometrické koeficienty výchozí látky a produktu

Výtěžek ( $Y_P$ ) je definován jako podíl množství skutečně a teoreticky získaného produktu. Jinak řečeno se jedná o množství získaného produktu vzniklého z výchozí látky A, přičemž jsou zohledněny koeficienty chemické reakce (vzorec 5). Lze ho také vypočítat na základě znalosti hodnoty konverze výchozí látky a selektivity příslušného produktu, viz vzorec 6 [2]:

$$Y_P = \frac{\frac{n_P}{|v_P|}}{\frac{n_{A0}}{|v_A|}} = \frac{n_P}{n_{A0}} \cdot \frac{|v_A|}{|v_P|} \quad (5)$$

$Y_P$  – výtěžek

$n_P$  – látkové množství vzniklého produktu

$n_{A0}$  – počáteční látkové množství výchozí látky

$v_A, v_P$  – stechiometrické koeficienty výchozí látky a produktu



$$Y_P = X_A \cdot S_P \quad (6)$$

$Y_P$  – výtěžek

$X_A$  – konverze výchozí látky

$S_P$  – selektivita k žádanému produktu

Recyklovatelnost katalyzátorů je dalším důležitým aspektem katalytického procesu. Prvním krokem recyklace katalyzátoru je jeho oddělení od reakční směsi. Nejčastěji se k separaci využívá filtrace nebo extrakce – separace heterogenního katalyzátoru je tak snadnější. Je tedy žádoucí, aby byl katalyzátor stabilní a vhodný pro další použití [18,19].

Katalyzátor s dobrou stabilitou v průběhu času mění svou aktivitu jen velmi pomalu. Katalyzátor by měl zůstat beze změny po celou dobu reakce, ve skutečnosti však dochází ke ztrátě jeho aktivity [15]. Tzv. deaktivace může být způsobena např. tepelnou deaktivací způsobenou spékáním, chemickou deaktivací způsobenou poškozením aktivních center nebo mechanickou deaktivací způsobenou otěrem, erozí nebo abrazí [20]. Abrazie může být způsobena rychlým průtokem kapaliny kolem katalyzátoru. V důsledku toho dochází k poškození (zmenšení, zaoblení nebo vyhlazení) částic katalyzátoru a snížení jeho aktivity [21].

Doba života katalyzátoru může být vyjádřena pomocí časových jednotek, počtu přeměn nebo pomocí doby mezi regenerací katalyzátoru [22].

### **2.1.3. Heterogenní katalýza**

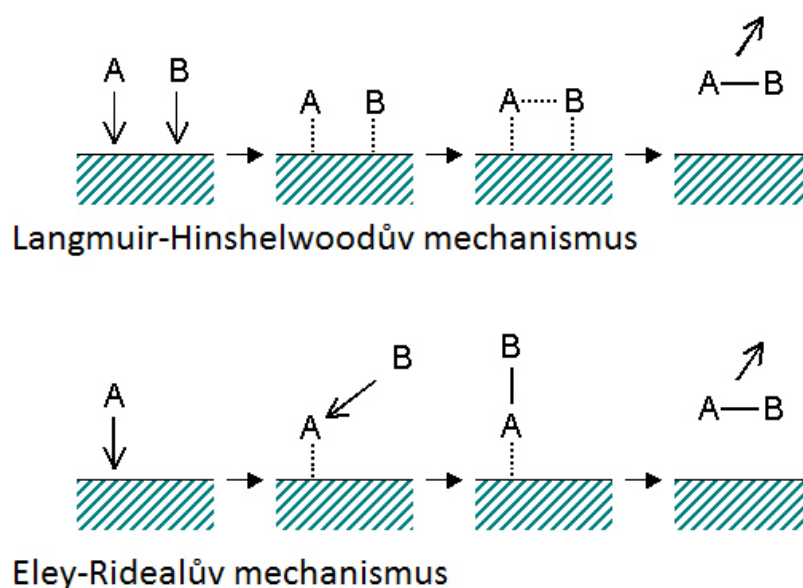
V případě heterogenní katalýzy jsou reagující složky a katalyzátor v jiné fázi. Chemická reakce tedy probíhá na rozhraní dvou fází, kdy katalyzátor je většinou v pevném stavu.

Jedná se o proces, který sestává ze 4 kroků: transport reaktantů k povrchu, jejich adsorpce na povrch katalyzátoru, chemická reakce a desorpce produktů z povrchu. Prvním krokem je transport reaktantů k povrchu katalyzátoru pomocí difuze. Probíhá-li difuze příliš pomalu, lze ji do jisté míry urychlit mícháním [19].

Druhým krokem je adsorpce výchozích látek na aktivní místa na povrchu katalyzátoru, kde dochází k vlastní chemické reakci [20]. Adsorpce může být fyzikální nebo chemická. Fyzikální adsorpce je způsobena vlivem slabých van der Waalsových sil působícími mezi

jednotlivými látkami. Jedná se o vratný děj, takže se absorbované látky mohou vrátit do původního stavu. Fyzikální adsorpce není selektivní, tj. adsorpční schopnosti látek příliš nezávisí na jejich chemické povaze. V heterogenní katalýze převažuje chemická adsorpce (tzv. chemisorpce). Ta je na rozdíl od fyzikální adsorpce selektivní - adsorpční schopnosti látek jsou dány jejich chemickým složením. Při chemisorpci dochází ke vzniku vazeb mezi katalyzátorem a výchozí látkou [9].

Třetím krokem je samotná chemická reakce na povrchu katalyzátoru [19]. V principu může probíhat dvěma způsoby (viz obr. 2). První možností je Langmuir-Hinshelwoodův mechanismus. Chemická reakce probíhá na povrchu katalyzátoru poté, co na něj reaktanty adsorbují. Druhou možností je Eley-Ridealův mechanismus, kdy se pouze jeden z reaktantů adsorbuje na povrch katalyzátoru, aktivuje se a druhý reaktant s ním reaguje přímo z kapalně nebo plynné fáze [23]. Je nutno uvést, že tyto dva mechanismy jsou pouze zidealizovanou představou a reálné chemické reakce vykazují do jisté míry rysy obou těchto mechanismů.



**Obrázek 2:** Langmuir-Hinshelwoodův a Eley-Ridealův mechanismus [24]

Posledním krokem je desorpce produktů z povrchu katalyzátoru a jejich transport od povrchu katalyzátoru, aby uvolnily místo dalším reaktantům [19].

Množství adsorbovaných výchozích látek roste se specifickým povrchem katalyzátoru, což ovlivňuje rychlost heterogenně katalyzované reakce. Z tohoto důvodu je snaha, aby

katalyzátory měly formu porézního materiálu, nebo se alespoň na takový materiál nanášejí, tzv. nosičové katalyzátory [9].

## 2.2. Zeolity

Pojem zeolit poprvé použil roku 1756 švédský mineralog Axel Fredrik Cronstend. Termín pochází z řečtiny a znamená vroucí kámen, protože při rychlém ohřívání minerály začnou poskakovat, což je způsobeno rychlým uvolňováním vody obsažené v pórech zeolitu [25].

Zeolity patří mezi nejčastěji užívané průmyslové katalyzátory a nalézají uplatnění napříč sférami: od zpracování ropy (krakování), přes syntézu nových sloučenin, až po snižování emisí v rámci ochrany životního prostředí. Za zmínku také stojí uplatnění zeolitů v pracích prostředcích, kde nahradily fosfáty, které mají špatný vliv na ekologickou rovnováhu sladkovodních systémů. Hojně se také používají zeolitové membrány pro dělení směsí na základě velikosti molekul [3,26,27].

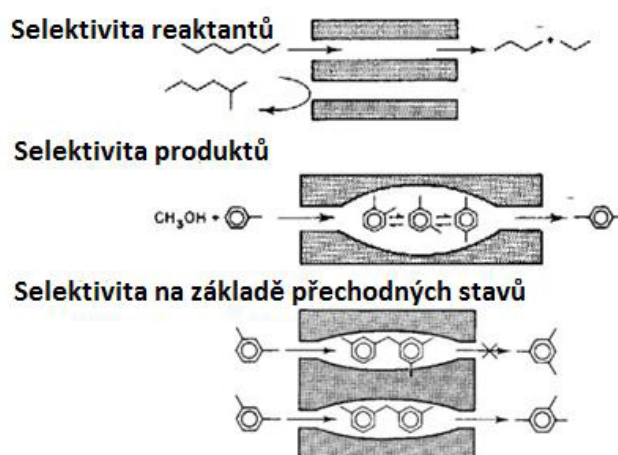
Zeolity jsou skupina mikroporézních krystalických alumosilikátů a silikátů s křemíkem a hliníkem tetraedricky spojených pomocí kyslíkových můstků. Takto vzniká trojrozměrná síť tvořící kanálky, póry a kavity [28]. Jejich chemické složení lze vyjádřit pomocí chemického vzorce  $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot \gamma SiO_2 \cdot wH_2O$ . Kde  $\gamma$  nabývá hodnot 2 – 200,  $n$  je kationtová valence a  $w$  značí obsah vody v pórech zeolitu [29].

Velikost jejich pórů je v rozmezí 0,3 – 1,2 nm, díky čemuž se řadí mezi mikroporézní materiály [30,31]. Pro zeolity je charakteristická velká kationtová výměnná kapacita, dobře definovaná krystalická struktura, velký specifický povrch, termální, hydrotermální a chemická stabilita [17,30]. Přítomnost atomů hliníku způsobuje jejich silnou kyselost [30].

Zeolity můžeme rozdělit do čtyř skupin podle velikosti jejich pórů [29]. První skupinou jsou zeolity s malými póry o velikosti 0,30 – 0,45 nm. Do této skupiny patří např. zeolit A. Druhou skupinou jsou zeolity se středně velkými póry, jejichž velikost je 0,45 – 0,60 nm (např. ZSM-5). Třetí skupinu tvoří zeolity s póry o průměru 0,60 – 0,80 nm. Tato velikost pórů je charakteristická pro zeolity X a Y. Poslední skupinou jsou zeolity s extra velkými póry, kam patří např. UTD-1 [29].

Velikost pórů závisí především na typu mřížky, ale také na chemickém složení zeolitu. Zeolity s vysokým obsahem hliníku mají větší elementární buňku a zvětšené póry oproti zeolitům s nízkým obsahem hliníku. Je to způsobeno rozdílnou délkou vazeb Si-O a Al-O (vazba Al-O je delší). Mřížka zeolitů je do jisté míry flexibilní – reaguje na změny teploty a na typ a velikost iontu přítomného uvnitř zeolitové mřížky, což má vliv na velikost pórů a dutin [26,29].

Zeolity vykazují tzv. tvarovou selektivitu (viz obr. 3), díky které jsou vhodné pro separaci molekul. Celkem existují tři základní typy tvarové selektivity. Selektivita reaktantů znamená, že pouze některé molekuly jsou schopny difundovat do struktury zeolitu a dosáhnout aktivních míst. Další možností je selektivita produktů, kdy uvnitř zeolitu vznikají produkty s rozdílnou velikostí molekul. Ze zeolitové struktury budou přednostně difundovat menší molekuly. Molekuly, které jsou příliš velké na to, aby opustily póry zeolitu, mají dvě možnosti. Chemickou reakcí uvnitř zeolitu mohou vzniknout menší molekuly, které jsou schopny opustit strukturu zeolitu. Mohou vzniknout i objemnější molekuly, a ty zůstávají adsorbovány uvnitř. V důsledku toho dochází k deaktivaci katalyzátoru, protože póry zeolitu jsou zablokovány. Posledním typem je selektivita na základě přechodných stavů. Mluvíme o ní v případě, je-li jeden z přechodných stavů méně objemný. V důsledku toho je jedna z paralelních nebo následných reakcí upřednostňována před ostatními [32].

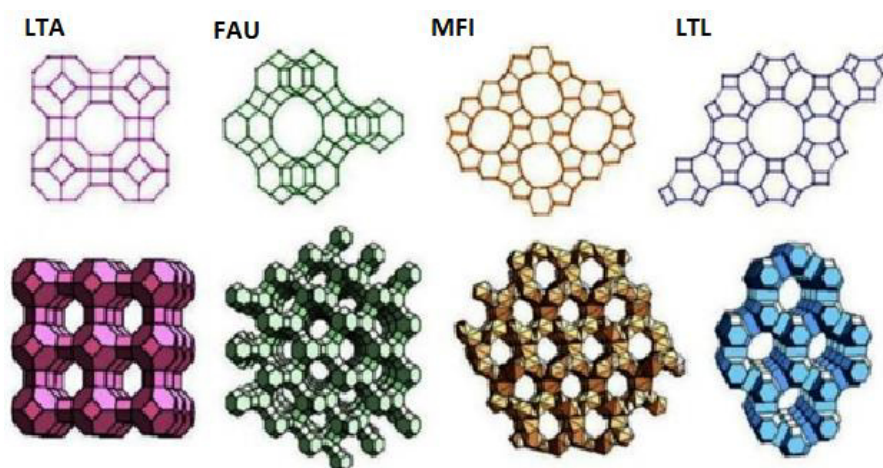


**Obrázek 3:** Typy tvarové selektivity [33]

Obecně jsou zeolity tvořeny atomy křemíku, kyslíku a hliníku. Pomocí izomorfnní substituce lze do zeolitové mřížky začlenit i jiné prvky jako jsou P, B, Ga, Fe, Ti, Sn, Ge, Zr

a V. V tomto případě se už nejedná o zeolity, ale o zeolitům podobné materiály. Je-li jako substituent použit přechodný kov, mluvíme o metalosikátech. Izomorfní substituce rozšiřuje aplikační možnosti zeolitů jako katalyzátorů [28].

V současnosti je organizací IZA (The International Zeolite Association) schválena existence 232 různých typů zeolitových mřížek – některé příklady jsou uvedeny na obrázku 4, avšak teoreticky je předpokládána existence stovek dalších. V roce 2001 byl jejich počet 133 a v roce 1970 pouze 27. Tyto hodnoty jasně ukazují, že je studiu struktury zeolitů a materiálů podobných zeolitům věnována značná pozornost [34]. Každé zeolitové struktuře je podle pravidel IUPAC přiřazen trojmístný kód, který sestává z velkých písmen [25].



**Obrázek 4:** Příklady zeolitových struktur [35]

Pro přírodní zeolity se obvykle užívají názvy jako je Amicit, Boggsit nebo Faujasite. Tyto minerály získaly označení podle svého objevitele nebo místa nálezu [36]. Pro první syntetizované zeolity se používalo označení pomocí latinské abecedy, jednalo se například o zeolit A, zeolit B nebo zeolit Y. Později se začalo využívat řecké abecedy (např. zeolit alfa, beta a omega). Nakonec se přistoupilo k označení pomocí třípísmenných kódů [26,29].

### **2.2.1. Hierarchické zeolity**

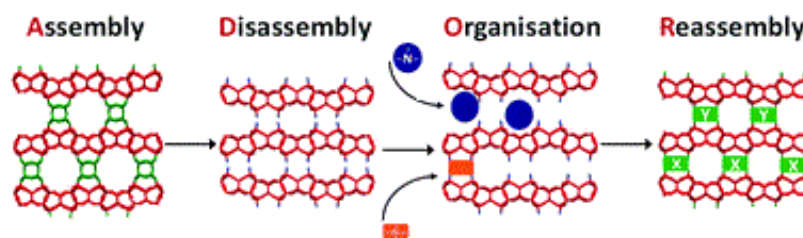
Jedním z hlavních omezení zeolitů jako katalyzátorů jsou difuzní limity, které omezují přístup reagujících molekul k aktivním místům ve struktuře zeolitu [37]. Z tohoto důvodu jsou v popředí zájmu hierarchické zeolity, které tato difuzní omezení potlačují.

Hierarchické zeolity mají kromě mikropórů ještě druhý stupeň pórovitosti. V praxi se nejčastěji jedná o mezopóry s velikostí pórů 2 – 50 nm [37]. Mezopóry lze na molekulární úrovni přirovnat k širokým víceproutým bulvárům ve městě s úzkými uličkami, které představují mikropóry [38]. Dodatečné mezopóry lze vytvořit pomocí desilikace nebo pomocí sekundárního templátování. Desilikace se provádí v alkalickém prostředí a jedná se o reprodukovatelnou metodu, která zachovává strukturní integritu zeolitu. Structure directing agent (SDA), neboli templát je látka určující vznik dané struktury. Sekundární templátování je tedy proces, kdy se do reakční směsi vloží navíc ještě jedna šablona (tzv. sekundární templát), která po odstranění vytvoří v zeolitické struktuře mezopóry. Jako templáty se často užívají různé surfaktanty, kationtové polymery a nanočástice (C a MgO). Jedná se o metodu umožňující kontrolu velikosti pórů [39-42].

### 2.2.2. *Vrstevnaté zeolity*

Vrstevnaté (lamelární) materiály v sobě kombinují výhody krystalických zeolitů a mezoporézních molekulových sítí. Mají dobře definovaná aktivní centra, která jsou charakteristická pro vysoce krystalické materiály. Aktivní centra jsou navíc snadno dostupná, protože jsou lokalizovaná na povrchu vrstev. Hlavní výhodou vrstevnatých zeolitů je jejich flexibilita a možnost následné modifikace [39,43].

Existují tři přístupy přípravy vrstevnatých zeolitů: některé zeolity (např. MWW, FER) tvoří lamelární prekurzory v průběhu hydrotermální syntézy. Tyto prekurzory jsou pak pomocí kalcinace převedeny na dokonale propojené trojrozměrné zeolity [43]. Lamelární zeolity lze však rovněž připravit pomocí speciálních templátů, které omezují růst krystalu v jednom krystalografickém směru [43]. Nejnovější metodou přípravy lamelárních zeolitů je tzv. top-down syntéza. Tato metoda umožňuje převést dříve syntetizovaný trojrozměrný zeolit na lamelární prekurzor. Podmínkou této techniky je, že výchozí zeolit je germanosilikát s charakterem hustých křemenných vrstev spojených pomocí dvojité čtyřčetné kruhy. Germanium se přednostně nachází v těchto čtyřčlenných kruzích, odkud může být odstraněno pomocí kyselé hydrolýzy. Takto lze získat materiál sestávající z izolovaných křemičitých vrstev, které lze uspořádat a spojit kalcinací, čímž vzniká nový typ materiálu [39,43,44]. Celý tento proces bývá označován jako ADOR metoda, která dostala označení podle jednotlivých kroků (Assembly, Dissassembly, Organization a Reassembly). ADOR mechanismus je znázorněn na obrázku 5.



**Obrázek 5:** Princip ADOR metody [44]

Pokud jsou vrstvy lamelárního zeolitu od sebe odděleny organickým surfaktantem a ten je odstraněn (například pomocí kalcinace), dojde k jejich zhroucení. Aby se zabránilo zhroucení vrstev, je nutné je podepřít materiálem, který nelze odstranit kalcinací. Takovým materiálem je například tetraethylorthosilikát, který snadno proniká do mezivrstevního prostoru, kde vytváří amorfni pilíře, které zůstávají přítomny ve struktuře i po kalcinaci a výsledkem je pilířovaný zeolit [39,44].

### 2.3. Titanosilikátové zeolity

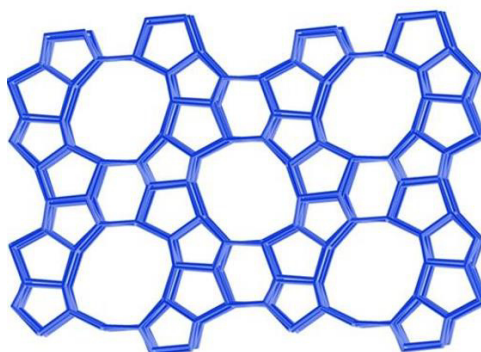
Titanosilikátové zeolity jsou materiály na bázi směsných oxidů  $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$ . Jejich specifické vlastnosti jsou způsobeny přítomností atomu titanu, který vytváří vazbu Si-O-Ti. V jejich struktuře jsou totiž  $\text{Si}^{4+}$  ionty isomorfne substituovány  $\text{Ti}^{4+}$  ionty [45]. Díky přítomnosti atomů titanu, který se chová jako Lewisova kyselina a hydrofobní povaze silikátu je lze používat jako katalyzátory při oxidaci uhlovodíků pomocí peroxidu vodíku (např. oxidace alkenů, alkylbenzenů, sulfidů a dalších). Hydrofobicita povrchu způsobuje, že adsorpce organických substrátů bude probíhat snáze oproti adsorpci více polárních látek, jako je např. voda. Právě díky přítomnosti titanu jako centra katalytické aktivity lze jako oxidační činidlo použít peroxid vodíku [46-48].

Jejich použití jako katalyzátorů je omezeno pro reakce menších molekul z důvodu difuzních limitů. Ty jsou způsobeny polohou aktivních center, která se nacházejí v pórech o průměru menším než 0,70 nm [46,49]. Tato velikostní omezení vedla k vývoji nových struktur, které mají aktivní centra dostupnější i pro objemnější molekuly (např. hierarchické nebo lamelární titanosilikáty).

#### 2.3.1. TS-1

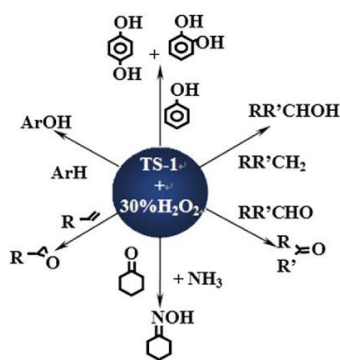
TS-1 je titanosilikátový zeolit se strukturou typu MFI (viz obrázek 6), který poprvé syntetizoval v roce 1983 Taramasso a kol. [27]. Elementární buňka TS-1 se přímo úměrně zvětšuje s obsahem titanu, což svědčí o izomorfni substituci atomu titanu za atom křemíku

v křemičité struktuře [50]. Velikost pórů TS-1 se pohybuje v rozmezí od 0,50 do 0,60 nm, což ho činí ideálním pro reakce menších molekul [51].



**Obrázek 6:** MFI struktura [52]

TS-1 se průmyslově využívá jako účinný katalyzátor pro oxidaci fenolu, epoxidaci propylenu a ammoxidaci cyklohexanu pomocí peroxidu vodíku. Některé aplikační možnosti katalyzátoru TS-1 jsou k vidění na obrázku 7. Velkou výhodou je, že izolované atomy titanu ve struktuře TS-1 jsou schopny aktivovat molekuly peroxidu vodíku i za nízkých teplot [28,53].



**Obrázek 7:** Možnosti užití TS-1 s vodným  $\text{H}_2\text{O}_2$  [28]

Objev TS-1 vedl k vývoji dalších titanosilikátů – především těch s většími póry, které umožňují reakce větších a objemnějších molekul. Z průmyslového hlediska je výroba katalyzátoru TS-1 stále velice nákladná, protože se při syntéze používají drahé prekurzory [28].



### 2.3.2. Charakteristika titanosilikátových zeolitů

Přestože je struktura titanosilikátových katalyzátorů studována již dlouhou dobu, je přesná povaha aktivních center stále předmětem diskuzí. Nejlépe prozkoumaným katalyzátorem je titanosilikát-1 [54].

Iontový poloměr  $\text{Ti}^{4+}$  je oproti  $\text{Si}^{4+}$  téměř dvojnásobný. Koordinační Ti je tedy pseudočtyřboký, jelikož dochází k deformaci vazeb [54,55]. Každý kationt  $\text{Ti}^{4+}$  je obklopen čtyřmi anionty  $\text{O}^{2-}$ . Jelikož mají kationty titanu stejný náboj jako kationty křemíku, nedochází vlivem isomorfní substituce ke vzniku náboje uvnitř mřížky. Z toho důvodu nejsou uvnitř póru přítomny žádné jiné kationty [55].

K charakterizaci struktury lze použít rentgenovou difrakci. Při porovnání difrakčních záznamů silikátu-1 a TS-1 je patrný přechod z mřížky monoklinické na mřížku ortorombickou, způsobený přítomností  $\text{Ti}^{4+}$  iontu ve struktuře silikátu. Atom titanu se může vyskytovat celkem ve 12 krystalograficky odlišných pozicích. Rentgenová difrakce není schopna určit přesnou pozici atomu titanu, a to z důvodu nízké koncentrace Ti. První důkazy o nenáhodné pozici atomu titanu přinesla až neutronová difrakce [54].

UV/VIS spektroskopie poskytuje informaci o charakteru titanových center ve struktuře titanosilikátu. Pás v oblasti 205 – 220 nm je charakteristický pro izolované Ti-ionty v tetraedrických pozicích silikátové mřížky. Ti-ionty se mohou vyskytovat i v jiných koordinačních stavech nebo nemřížkových pozicích. Ty vykazují absorpční pásy v oblasti 270 – 290 nm. Právě tato metoda umožňuje rozlišit titanosilikáty účinné jako katalyzátory od neúčinného oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ). Anatas a rutil jsou v přírodě se vyskytující formy oxidu titaničitého [56]. Anatas absorbuje při 330 nm a rutil při 400 nm [54].

Metoda XANES (rentgenová absorpce v blízkosti absorpční hrany) je metoda založená na absorpci rentgenového záření. Je-li energie rentgenového záření dostatečně vysoká, dojde k vyražení elektronu z elektronového obalu, což se v absorpčním spektru projeví tzv. absorpční hranou. Po uvolnění elektronu z oblasti poblíž jádra, dochází k mnohonásobnému odrazu. Metoda umožňuje studovat uspořádanost jednotlivých atomů, jejich koordinační nebo oxidační číslo. Metoda by byla ideálním nástrojem pro charakterizaci titanosilikátů, ale je málo dostupná a náročná na experimentální vybavení (v ideálním případě je potřeba synchrotron) [57]. Pro  $\text{Ti}^{4+}$  ionty v tetraedrické pozici je intenzivní XANES pík při 4969 eV. Pozice a intenzita K-hran vypovídá o koordinačním čísle a o koncentraci titanových iontů

na povrchu materiálu. Intenzita hrany je závislá na koordinaci prostředí. To znamená, že  $\text{Ti}^{4+}$  ionty v oktaedrické pozici vykazují nízkou intenzitu, kdežto ty v tetraedrické pozici vykazují maximální intenzitu. Vzorky ve většině případů neobsahují ionty pouze v jedné koordinaci, což má vliv na výsledné spektrum [54].

Dalším charakteristickým rysem, který popisuje izomorfní substituci, je vibrační pás v oblasti  $960\text{ cm}^{-1}$ , který byl zaznamenán Ramanovou a infračervenou spektroskopií. Původ tohoto pásu není přesně vysvětlen, nicméně je jeho přítomnost charakteristická pro kvalitní katalyzátory TS-1. Tento pás má s největší pravděpodobností původ ve vibraci vazby Si-O-Ti [54].

Charakteristické rysy katalyzátoru TS-1 pro různé charakterizační techniky jsou popsány v tabulce 1.

**Tabulka 1:** Charakteristika katalyzátoru TS-1 [54]

Použitá charakterizační technika	Charakteristika
XRD	MFI struktura; přechod z ortorombické na monoklinickou mřížku
UV difuzní reflektance	Intenzivní pás v oblasti 210 – 220 nm.
XANES	Intenzivní pík před absorpční hranou okolo 4969 eV
UV rezonanční Ramanova spektroskopie	Intenzivní pásy při 490, 530 a $1125\text{ cm}^{-1}$ při excitaci při 244 nm.
Infračervená a Ramanova spektroskopie	Pás v oblasti $960\text{ cm}^{-1}$ příslušející vibraci vazby Ti-O-Si

## 2.4. Oxidace

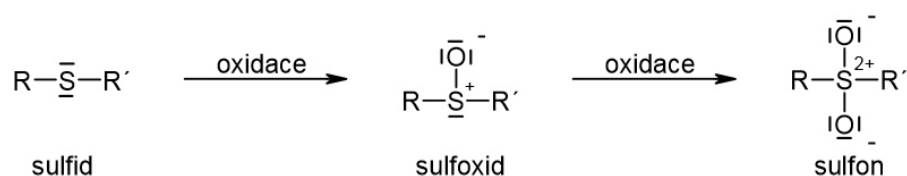
Oxidace je z průmyslového hlediska významná reakce, kterou vzniká celá řada důležitých surovin, jako je např. aceton, který spolu s fenolem vzniká oxidací kumenu [58]. Při těchto reakcích jsou ovšem často užívána oxidační činidla, která mají špatný vliv na životní prostředí. Z toho důvodu se hojně používají heterogenní katalyzátory, které urychlují průběh chemické reakce a snižují množství potřebných chemikálií [59]. Ještě v poměrně

nedávné době byly používány homogenní katalyzátory (např. Mo a W komplexy), což se změnilo s objevem katalyzátoru TS-1, který byl syntetizován roku 1983. Nicméně v průmyslové výrobě se začal uplatňovat až kolem roku 2000 [28,45,60].

#### 2.4.1. Oxidace organických sulfidů

Organické sulfidy jsou sloučeniny, ve kterých jsou na atomu síry navázány dva uhlovodíkové substituenty ( $R_1-S-R_2$ ). Jedná se o sirné analogy etherů, lze je odvodit nahrazením atomu kyslíku v etherové skupině atomem síry [61].

Velmi významnou reakcí organických sulfidů je oxidace, která probíhá na atomu síry. Produktem této reakce jsou sulfoxidy (oxidace do prvního stupně) a při použití silnějších oxidačních činidel sulfony – oxidace do druhého stupně [62]. Průběh reakce je znázorněn na obrázku 8.



**Obrázek 8:** Obecné schéma oxidace sulfidu [62]

Vznik sulfoxidů nebo sulfonů je možno ovlivňovat teplotou, použitým oxidačním činidlem nebo molárním poměrem reagujících složek. Další možnost kontroly je založena na tom, že k oxidaci síry  $S^{-II}$  na  $S^{IV}$  je potřeba elektrofilních reaktantů, kdežto oxidace síry  $S^{IV}$  na  $S^{VI}$  je klasický nukleofilní proces [14].

Organické sulfoxidy a sulfony nalézají významné uplatnění ve farmaceutickém a agrochemickém průmyslu [43]. Sulfoxidy se využívají jako meziprodukty pro přípravu chemicky a biologicky aktivních molekul. Často hrají roli terapeutických, antibakteriálních, antimykotických a antihypertenzních činidel [63]. Opticky aktivní sulfoxidy jsou využívány v lékařském a farmaceutickém průmyslu a jako ligandy v asymetrické katalýze [64]. Organosulfony se uplatňují v organické syntéze, kde vystupují jako nukleofily nebo jako elektrofilny v závislosti na kyselosti prostředí [65].

Jako oxidační činidlo lze použít celou řadu látek jako je  $NaBO_3$ ,  $NaClO$ ,  $HNO_3$ ,  $KHSO_5$ ,  $CrO_3$ ,  $MnO_2$  atd. Většina těchto oxidačních činidel není vhodná pro syntézu ve středním a

velkém měřítku, a to z důvodu nízkého obsahu aktivního kyslíku nebo vysokých nákladů. Nežádoucí je také vznik škodlivých vedlejších produktů [64,66].

#### 2.4.2. *Oxidace organických sulfidů pomocí peroxidu vodíku*

Uplatnění peroxidu vodíku jako oxidačního činidla je velice významné a důležité s ohledem na životní prostředí, protože jako jediný předpokládaný vedlejší produkt oxidace vzniká voda [63].

Jelikož je peroxid vodíku dobře rozpustný ve vodě, uplatňuje se především u reakcí v kapalně fázi. Velice významný je vysoký obsah aktivního kyslíku v peroxidu vodíku (viz tabulka 2) [63]. Vezmeme-li v úvahu jeho dostupnost a cenu, stává se z něj oproti ostatním příbuzným peroxosloučeninám poměrně bezpečné a nenáročné oxidační činidlo [63]. Určité riziko vyplývá z jeho rozkladu na vodu a kyslík vlivem nevhodného skladování, tedy vlivem teploty, pH a nečistot [63].

**Tabulka 2:** Obsah aktivního kyslíku v různých oxidačních činidlech [67]

Oxidační činidlo	Obsah aktivního kyslíku [%]	Vzniklý produkt
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
HNO <sub>3</sub>	25,4	NO <sub>x</sub>
NaClO	21,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr

Oxidace sulfidů peroxidem vodíku probíhá už za mírných podmínek. Peroxid vodíku je schopen oxidovat aromatické nebo alifatické sulfidy i samostatně, ale vyšších výtěžků je dosaženo v přítomnosti katalyzátoru [49]. Reaktivita organických sulfidů je dána nukleofilní povahou atomu síry. Alkylsulfidy se tedy budou oxidovat snadněji než arylsulfidy [49,63]. V případě použití TS-1 jako katalyzátoru hraje roli také sterické omezení, díky kterému je tento katalyzátor ideální pro reakce menších molekul jako je fenyl(methyl)sulfid nebo difenylsulfid [43].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Použité chemikálie

Seznam chemikálií použitých při prováděných chemických reakcích a kalibracích je uveden v tabulce 3.

**Tabulka 3:** Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Čistota	Výrobce	CAS
Aceton	HPLC kvalita	Fischer chemical	67-64-1
Acetonitril	HPLC kvalita	Fischer chemical	75-05-8
Fenyl(methyl)sulfid	99%	Aldrich	100-68-5
Fenyl(methyl)sulfon	98%	Aldrich	3112-85-4
Fenyl(methyl)sulfoxid	97%	Aldrich	1193-82-4
Methanol	HPLC kvalita	Aldrich	67-56-1
Peroxid vodíku	35%	Aldrich	7722-84-1
1,3,5-trimethylbenzen	99%	Acros Organics	108-67-8

#### 3.2. Použité přístroje

Při tvorbě experimentální části byly při prováděných experimentech použity následující přístroje a zařízení:

- Plynový chromatograf Agilent Technologies 7820A
- Odstředivka Jouan C3i
- Analytické váhy METTLER TOLEDO classic MS
- Laboratorní pec LAC Ht40P
- Reaktor Synthesis 1
- Aparatura Starfish
- Difraktometr Bruker AXS D8 Advance
- Volumetrický přístroj Micromeritics Gemini
- Mikroskop JEOL JSM-5500LV
- Mikroskop Hitachi S-4800 field emission scanning electronmicroscope
- Mikroskop MIRA TESCAN

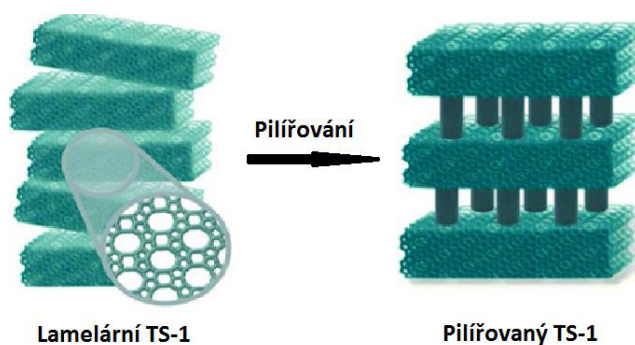
### 3.3. Katalyzátory

Při katalyzovaných reakcích byly použity různé strukturní modifikace titanosilikátu-1, které byly získány na základě spolupráce s Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského v Praze. Jejich přehled je uveden v tabulce 4.

**Tabulka 4:** Seznam použitých katalyzátorů

Katalyzátor	Označení	Si/Ti
Klasický TS-1	TS-1/I	49
Klasický TS-1	TS-1/II	35
Pilířovaný TS-1	TS-1/PiliSi	55
Lamelární TS-1	TS-1/lam	44

Klasické TS-1 byly připraveny konvenční hydrotermální syntézou z tetraethyl orthosilikátu, tetrabutyl orthotitanátu a s tetrapropylamonium hydroxidem jako templátem, tedy látkou určující strukturu [68]. Lamelární TS-1 byl připraven postupem podle Na a kol. [69] pomocí surfaktantového typu templátu [39]. Výsledný lamelární TS-1 má podobu nanovrstev s tloušťkou přibližně 2 nm. Pilířovaný TS-1 byl připraven z lamelární formy pomocí tetraethyl orthosilikátu [70], který mezi vrstvami (na rozdíl od surfaktantového templátu) zůstává přítomen i po kalcinaci ve formě tzv. pilířů (obr. 9).



**Obrázek 9:** Schéma přípravy pilířovaného TS-1 [71]

Pro charakterizaci použitých katalyzátorů byly použity následující přístroje: difraktometr Bruker AXS D8 Advance pro stanovení fázového složení, řádkovací elektronové mikroskopy JEOL JSM-5500L, Hitachi S-4800 field emission scanning electronmicroscope a MIRA TESCAN pro pořízení snímků a volumetrický přístroj Micromeritics Gemini pro určení strukturních vlastností.

Katalyzátory TS-1/I a TS-1/II se odlišují především velikostí částic a molárním poměrem křemíku a titanu. Průměrná velikost krystalů katalyzátoru TS-1/I činí 0,40  $\mu\text{m}$ . Katalyzátor TS-1/II má oproti tomu částice značně menší – průměrně 0,15  $\mu\text{m}$ . Poměr křemíku a titanu byl v případě katalyzátoru TS-1/I vyšší než u TS-1/II, a to  $\text{Si/Ti} = 49$  oproti  $\text{Si/Ti} = 35$ . V případě katalyzátoru TS-1/PiliSi se jedná o katalyzátor, který má část mezivrstevního prostoru vyplněnou amorfním oxidem křemičitým, který vytváří pilíře. Molární poměr mezi křemíkem a titanem je 55 ( $\text{Si/Ti} = 55$ ). U lamelárního katalyzátoru TS-1 byl molární poměr mezi křemíkem a titanem 44 ( $\text{Si/Ti} = 44$ ).

### **3.3.1. Aktivace katalyzátoru**

Aktivace katalyzátoru se provádí zahřátím na vysokou teplotu za účelem odstranění nežádoucích látek z jeho struktury. V důsledku aktivace se aktivní centra titanu stávají snáze dostupná pro reagující molekuly a tím se zvyšuje aktivita katalyzátoru.

Požadované množství katalyzátoru bylo aktivováno při 450 °C po dobu 90 minut, poté bylo umístěno do exsikátoru, kde se nechal katalyzátor vychladnout. Exsikátor zabraňuje opětovné adsorpci nežádoucích nečistot, především vody. Aktivace byla prováděna v laboratorní peci LAC Ht40P při teplotním programu nárůstu teploty 10 °C/min.

## **3.4. Oxidace fenyl(methyl)sulfidu peroxidem vodíku**

Oxidace fenyl(methyl)sulfidu byla prováděna v 25 nebo 50 ml reakční baňce se zpětným chladičem, magnetickým míchadlem a gumovým septem. Reakční baňka byla umístěna v aparatuře Starfish (Multiple Experiment Workstation, Radleys). Část experimentů byla prováděna v aparatuře Synthesis 1 (Parallel Synthesis Reactor, Heidolph) ve 25 ml reaktorech.

Požadované množství fenyl(methyl)sulfidu a tomu odpovídající množství katalyzátoru bylo smícháno s 10 ml acetonitrilu spolu s přídatkem 250  $\mu\text{l}$  mesitylénu (vnitřní standard). Poté, co byla reakční směs vytemperována na reakční teplotu, byl odebrán nultý vzorek. Přídavek požadovaného objemu peroxidu vodíku je považován za počátek chemické reakce. Další vzorky byly odebírány v pravidelných časových intervalech od přidání oxidačního činidla. Po odběru vzorku byly vzorky odstředěny v odstředivce Jouan C3i, za účelem separace katalyzátoru.

### 3.4.1. Vliv rozdílných reakčních podmínek

Sledovanými parametry byla teplota reakční směsi, vliv struktury katalyzátoru, přítomnost a aktivace katalyzátoru, poměr substrát/katalyzátor (s/c), poměr substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) a vliv rozdílného dávkování peroxidu vodíku do reakční směsi (jednorázové nebo postupné).

Prvním sledovaným parametrem byla schopnost poskytovat reprodukovatelné výsledky, a to na rozdílně připravených strukturách TS-1, značení TS-1/I a TS-1/II, i na rozdílných aparaturách (Starfish a Synthesis 1). Všechny experimenty byly prováděny při 30 °C, poměru substrát/katalyzátor (s/c) = 20 a poměru substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2. To znamená, že peroxidu vodíku bylo 0,5 ekvivalentu vzhledem k substrátu. Přehled provedených experimentů je uveden v tabulce 5.

**Tabulka 5:** Reprodukovatelnost výsledků

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	Aparatura
EXP_1	30	TS-1/I	Starfish
EXP_2	30	TS-1/I	Synthesis 1
EXP_3	30	TS-1/II	Starfish
EXP_4	30	TS-1/II	Synthesis 1
EXP_5	30	-	Starfish
EXP_6	30	-	Synthesis 1

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/II - Si/Ti = 35

Dalším sledovaným parametrem byl vliv struktur použitého katalyzátoru (uveden v tabulce 6). Testován byl jednak katalyzátor TS-1 připraven dvěma odlišnými způsoby – TS-1/I a TS-1/II, jednak také pilířovaná (TS-1/PiliSi) a pak také lamelární (TS-1/lam) forma katalyzátoru. Experimenty byly prováděny při 30 °C a poměrech substrát/katalyzátor (s/c) = 20, substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2.



**Tabulka 6:** Srovnání vlivu struktury katalyzátoru

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	s/c	s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
EXP_2	30	TS-1/I	20	2
EXP_3	30	TS-1/II	20	2
EXP_7	30	TS-1/PiliSi	20	2
EXP_8	30	TS-1/lam	20	2

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/II - Si/Ti = 35; TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura, TS-1/lam - lamelární struktura

V tabulce 7 jsou shrnuty experimenty prováděné za rozdílných teplot (0 – 60 °C) na katalyzátoru TS-1/I a pro srovnání ještě experimenty prováděné na lamelárním katalyzátoru (TS-1/lam) při teplotách 0 a 30 °C. Všechny experimenty byly prováděny při poměru substrát/katalyzátor (s/c) = 20 a substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2.

**Tabulka 7:** Srovnání vlivu teploty

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor
EXP_9	0	TS-1/I
EXP_10	10	TS-1/I
EXP_2	30	TS-1/I
EXP_11	60	TS-1/I
EXP_12	0	TS-1/lam
EXP_8	30	TS-1/lam

TS-1/I - Si/Ti = 49, TS-1/lam - lamelární struktura

Experimenty sledující vliv množství peroxidu vodíku jsou shrnuty v tabulce 8. V prvním případě bylo použito pouze 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, tzn. poměr substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2. Ve druhém případě byl peroxid vodíku v nadbytku - bylo použito 2,5 ekvivalentu peroxidu vodíku vzhledem k fenyl(methyl)sulfidu, poměr substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 0,4. Experimenty byly provedeny na dvou odlišných strukturách katalyzátoru, a to na klasickém katalyzátoru TS-1 a na lamelárním TS-1.

**Tabulka 8:** Vliv přidavku rozdílného množství peroxidu vodíku

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
EXP_2	30	TS -1/I	2
EXP_13	30	TS-1/I	0,4
EXP_8	30	TS-1/lam	2
EXP_14	30	TS-1/lam	0,4

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/lam - lamelární struktura

V tabulce 9 jsou shrnuty podmínky rozdílného dávkování oxidačního činidla. Peroxid vodíku (2,5 ekvivalentu) byl v prvním případě k reakční směsi přidán jednorázově, ve druhém případě byl dávkován postupně. Postupné dávkování spočívalo v přidavku 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku k reakční směsi každou hodinu tak, aby celkové množství peroxidu bylo 2,5 ekvivalentu.

**Tabulka 9:** Vliv rozdílného dávkování peroxidu vodíku

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Dávkování
EXP_13	30	TS-1/I	0,4	Jednorázově
EXP_15	30	TS-1/I	0,4	Postupně
EXP_14	30	TS-1/lam	0,4	Jednorázově
EXP_16	30	TS-1/lam	0,4	Postupně

TS-1/I - Si/Ti = 49, TS-1/lam - lamelární struktura

Většina experimentů byla prováděna při poměru substrát/katalyzátor = 20. Aby se zjistilo, jak bude reakce probíhat v přítomnosti menšího množství katalyzátoru, byl proveden srovnávací test při poměru s/c = 100. Reakce byla testována na katalyzátoru TS-1 při 30 °C (viz tabulka 10).

**Tabulka 10:** Vliv rozdílného poměru substrát/katalyzátor (s/c)

Experiment	Teplota	Katalyzátor	s/c
EXP_2	30	TS-1/I	20
EXP_17	30	TS-1/I	100

TS-1/I - Si/Ti = 49

Dalším sledovaným parametrem byla přítomnost katalyzátoru neaktivovaného a po aktivaci, spolu s testem bez přítomnosti katalyzátoru. Vliv aktivace byl sledován na klasickém TS-1. Ve všech případech byl poměr substrát/peroxid vodíku ( $s/H_2O_2$ ) = 2 a v případě katalyzovaných reakcí byl poměr substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 20 (tab. 11).

**Tabulka 11:** Vliv přítomnosti a aktivace katalyzátoru

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	Aktivace
EXP_2	30	TS-1/I	Aktivován
EXP_18	30	TS-1/I	Neaktivován
EXP_19	30	TS-1/I	Neaktivován
EXP_5	30	-	-
EXP_6	30	-	-

TS-1/I - Si/Ti = 49

### 3.4.2. *Plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem*

Pro analýzu odebraných vzorků byla použita metoda plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem, který detekuje všechny látky s C-H vazbou, které je možné odpařit s výjimkou anorganických par a plynů [72].

Měření byla provedena na plynovém chromatografu Agilent Technologies 7820A s kolonou DB-5 o délce 30 metrů, za následujících podmínek:

- Délka kolony: 30 m
- Průměr kolony: 0,25 mm
- Tloušťka filmu: 0,25  $\mu$ m
- Teplotní rozsah kolony: 60 – 325 °C (350 °C)
- Nastříkovaný objem: 1  $\mu$ l
- Teplota injektoru: 300 °C
- Split: 150 : 1
- Mód: konstantní průtok
- Průtok kolonou: 0,8 ml/min
- Druh nosného plynu: He nebo N<sub>2</sub>
- Použitý detektor: FID

- Teplota detektoru: 300 °C
- Teplotní program: viz tabulka 12

**Tabulka 12:** Teplotní program

	Nárůst teploty [°C/min]	Teplota [°C]	Doba setrvání [min]
<b>Počátek</b>	-	125	2
<b>Rampa 1</b>	30	150	3
<b>Rampa 2</b>	20	250	7,75

### 3.4.3. Vyhodnocení experimentů

Při vyhodnocování získaných dat byla použita metoda vnitřního standardu. Jako vnitřní standard byl použit 1,3,5-trimethylbenzen. Jedná se o látku, která se neúčastní reakce a má eluční čas rozdílný od složek přítomných v analyzované směsi. Výhodou této metody je, že není závislá na znalosti přesného objemu dávkovaného vzorku [73].

Postupuje se tak, že ke známému množství analyzovaného vzorku je přidáno přesně známé látkové množství standardu  $n_{st}$  a po určení plochy jeho píku  $A_{st}$  a píku stanovované složky  $A_i$  se spočítá látkové množství hledané složky podle vztahu 7 [73]:

$$n_i = n_{st} \cdot \frac{k_i \cdot A_i}{A_{st}} \quad (7)$$

$n_i$  – látkové množství látky i

$n_{st}$  – látkové množství standardu

$k_i$  – kalibrační faktor složky i

$A_i$  – plocha píku složky i

$A_{st}$  – plocha píku standardu

Kalibrační faktory jednotlivých látek vzhledem k vnitřnímu standardu bylo nutno určit předem. Za tímto účelem byly připraveny tři kalibrační směsi, které obsahovaly standard a jednotlivé složky (viz tabulka 13). Tyto vzorky byly měřeny metodou plynové chromatografie, na jejímž základě byly zjištěny plochy píků a vypočteny kalibrační faktory podle výše uvedeného vzorce.

**Tabulka 13:** Složení kalibračních roztoků

Číslo vzorku	m (FMS) [mg]	m (FMSO) [mg]	m (FMSO <sub>2</sub> ) [mg]	m (standard) [mg]	m (ACN) [mg]
1	11,5	34,7	64,9	27,1	1206,3
2	34,6	64,3	12,2	25,7	1211,0
3	63,5	12,0	31,2	26,4	1184,7

ACN - acetonitril; standard - 1,3,5-trimethylbenzen; FMS - fenyl(methyl)sulfid; FMSO - fenyl(methyl)sulfoxid; FMSO<sub>2</sub> - fenyl(methyl)sulfon

Konverze ( $X_A$ ) výchozí látky A byla určena jako podíl zreagovaného látkového množství této látky a jejího počátečního látkového množství, viz vzorec 1.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \quad (1)$$

$X_A$  – konverze výchozí látky

$n_{A0}$  – počáteční látkové množství výchozí látky

$n_A$  – látkové množství výchozí látky v průběhu reakce

Výtěžek jednotlivých produktů ( $Y_P$ ) byl vypočten jako podíl látkového množství získaného produktu P a látkového množství spotřebované výchozí látky A (rovnice 8).

$$Y_P = \frac{n_P}{n_{A0} - n_A} \quad (8)$$

$Y_P$  – výtěžek

$n_P$  – látkové množství vzniklého produktu

$n_A$  – látkové množství výchozí látky v průběhu reakce

$n_{A0}$  – počáteční látkové množství výchozí látky

Selektivita ( $S_P$ ) jednotlivých produktů byla spočítána jako podíl výtěžku produktu a konverze substrátu, viz vzorec 9.

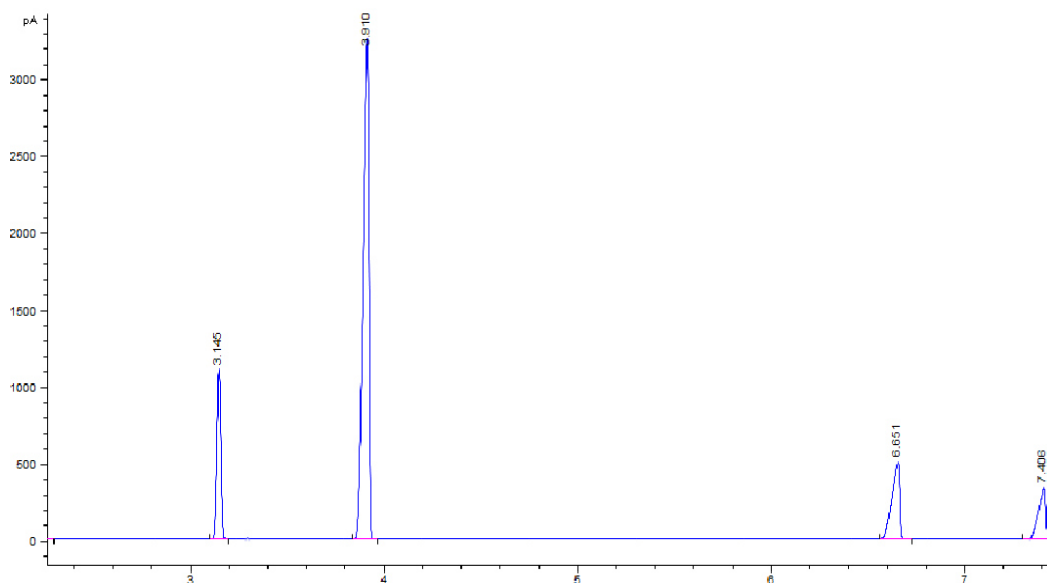
$$S_P = \frac{Y_P}{X_A} \quad (9)$$

$S_P$  – selektivita k produktu

$Y_P$  – výtěžek

$X_A$  – konverze výchozí látky

Na obrázku 10 je zachycen detail chromatogramu vzorku, který byl odebrán po 3 hodinách během pokusu (EXP\_2). Jsou zde zachyceny pouze píky významné pro vyhodnocení experimentu, není zde přítomen pík náležející rozpouštědлу.



**Obrázek 10:** Vzorový chromatogram (detail)

Pro identifikaci a správné přiřazení látek v chromatogramu byla provedena série měření eluovaných složek, jak je uvedeno v tabulce 14 (seřazeno podle vzrůstajících retenčních časů). Na jejím základě lze látky přiřadit k píkům následujícím způsobem: první pík přísluší mesitylénu (vnitřní standard), druhý patří substrátu fenyl(methyl)sulfidu a poslední dva píky náležejí produktům. Předposlední pík odpovídá fenyl(methyl)sulfoxidu a poslední odpovídá fenyl(methyl)sulfonu.

**Tabulka 14:** Pořadí eluovaných látek pro identifikaci složek chromatogramu (dle vzrůstajících hodnot retenčních časů)

Složka	V (ACN) [μl]	V (standard) [μl]	V (FMS) [μl]	m (FMSO) [mg]	m (FMSO <sub>2</sub> ) [mg]
ACN	1000	-	-	-	-
Standard	1000	25	-	-	-
FMS	1000	-	50	-	-
FMSO	1000	-	-	29,5	-
FMSO <sub>2</sub>	1000	-	-	-	23,7

ACN - acetonitril; standard - 1,3,5-trimethylbenzen; FMS - fenyl(methyl)sulfid; FMSO - fenyl(methyl)sulfoxid; FMSO<sub>2</sub> - fenyl(methyl)sulfon

## 4. DISKUZE VÝSLEDKŮ

Selektivní oxidace organických sulfidů je chemická reakce, kterou vznikají organické sulfoxidy a sulfony. Tato kapitola je zaměřena na sledování vlivu parametrů reakce, jako je teplota, aktivace katalyzátoru a poměr reakčních složek na průběh katalytické oxidace feny(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku. Jako katalyzátor byly použity různé strukturní modifikace titanosilikátu-1, kde nositelem katalytické aktivity je isomorfne zabudovaný atom titanu.

### 4.1. Charakterizace použitých katalyzátorů

V této části je pozornost zaměřena na popis použitých katalyzátorů, z hlediska jejich struktury a vlastností, které mohou pomoci při interpretaci výsledků. Níže uvedená experimentální data byla získána spolu s katalyzátory na základě spolupráce s Ústavem fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR, v Praze.

V tabulce 15 jsou shrnuty vybrané vlastnosti testovaných Ti-katalyzátorů. Vzorky byly srovnány pomocí rentgenové difrakční analýzy (obrázek 11) a texturní vlastnosti (velikost specifického povrchu a objem pórů) byly určeny z dusíkatých adsorpčních izoterem naměřených při teplotě -196 °C (tabulka 15 a obrázek 12). Morfologie částic byla studována s využitím řádkovacího elektronového mikroskopu (obrázek 13).

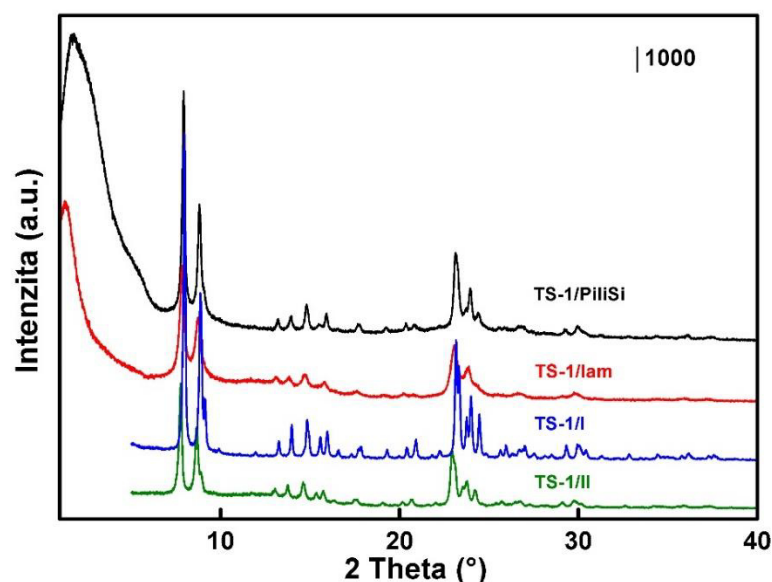
Difraktogramy použitých katalyzátorů jsou znázorněny na obrázku 11. Klasické katalyzátory TS-1/I (modře) a TS-1/II (zeleně) vykazují difrakční záznamy, které jsou charakteristické pro materiály se strukturou MFI. U katalyzátoru TS-1/lam (červeně) je navíc přítomna difrakce v oblasti nízkých difrakčních úhlů, která odráží vzdálenost mezi jednotlivými vrstvami. U pilířovaného katalyzátoru (černě) je přítomna silná difrakce v oblasti  $2\theta = 1,7^\circ$ , která vypovídá o pravidelném uspořádání vrstev. To je způsobeno přítomností amorfních pilířů, které ve struktuře zůstávají přítomny i po kalcinaci.



**Tabulka 15:** Vybrané vlastnosti použitých katalyzátorů

Katalyzátor	Si/Ti	BET	$V_{\text{tot}}$	$V_{\text{mikro}}$
		[m <sup>2</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]	[cm <sup>3</sup> /g]
TS-1/I	49	460	0,148	0,121
TS-1/II	35	528	0,309	0,146
TS-1/lam	44	576	0,625	0,116
TS-1/PiliSi	55	575	0,391	0,105

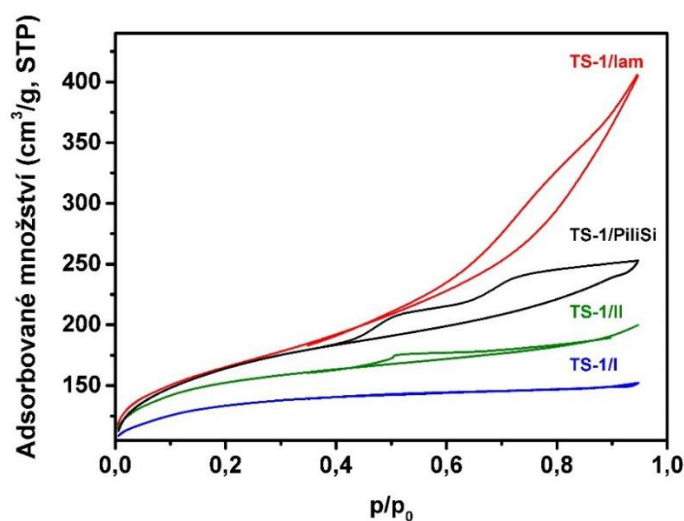
TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/II - Si/Ti = 35; TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura; TS-1/lam - lamelární struktura; Si/Ti - molární poměr křemíku a titanu;  $V_{\text{tot}}$  – celkový objem pórů;  $V_{\text{mikro}}$  - objem mikropórů



**Obrázek 11:** Rentgenové difrakční záznamy použitých katalyzátorů; TS-1/I - Si/Ti = 49 (modře); TS-1/II - Si/Ti = 35 (zeleně); TS-1/lam - lamelární struktura (červeně); TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura (černě)

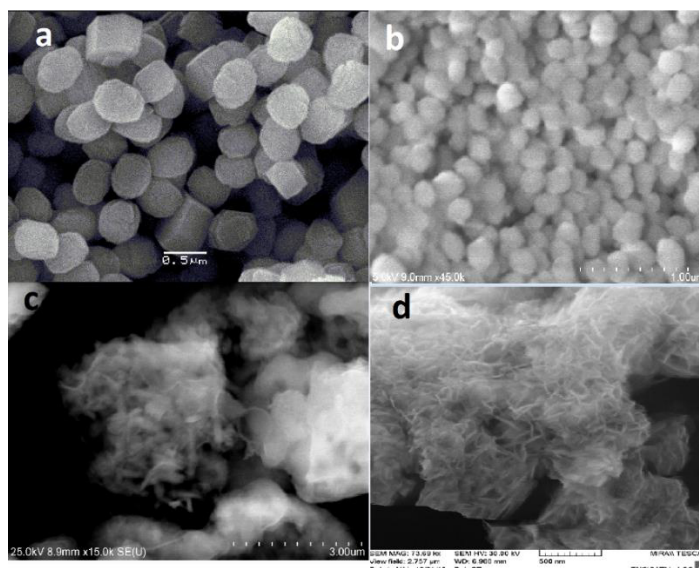
Katalyzátory TS-1/I a TS-1/II se liší molárními poměry mezi křemíkem a titanem (49 oproti 35). Ze srovnání texturních vlastností (tabulka 15 a obrázek 12) a velikosti krystalů (obrázek 13) je patrné, že vzorek TS-1/II vykazuje menší krystaly (cca 0,15  $\mu\text{m}$ ) a tedy větší specifický povrch 528 m<sup>2</sup>/g oproti vzorku TS-1/I, kde se velikost krystalů pohybuje okolo 0,40  $\mu\text{m}$  a specifický povrch je tak menší (460 m<sup>2</sup>/g). Adsorpční isotermy TS-1/I a TS-1/II jsou isotermy prvního druhu, které jsou charakteristické pro mikroporézní materiály, jako jsou např. zeolity [74,75].

V lamelárním katalyzátoru (TS-1/lam) je molární poměr křemíku a titanu  $\text{Si/Ti} = 44$ . V případě katalyzátoru TS-1/PiliSi je část mezivrstevného prostoru vyplněna pilíři z oxidu křemičitého vzniklého hydrolyzou tetraethyl ortosilikátu. Molární poměr mezi křemíkem a titanem je v tomto případě 55. Velikost specifického povrchu obou typů je srovnatelná ( $576$  a  $575 \text{ m}^2/\text{g}$ ) a je patrné, že vykazují vyšší specifický povrch než je tomu u materiálů TS-1/I a TS-1/II. Největší celkový objem pórů má lamelární katalyzátor TS-1/lam (viz tabulka 15). U adsorpčních izoterm lamelárního a pilířovaného titanosilikátu-1 (obrázek 12) jsou přítomny hysterezní smyčky, které svědčí o přítomnosti mezopórů. Jedná se o adsorpční isotermy typu IV, pro které je charakteristická právě hysterezní smyčka [75].



**Obrázek 12:** Sorpční izotermy použitých katalyzátorů; TS-1/I -  $\text{Si/Ti} = 49$  (modře); TS-1/II -  $\text{Si/Ti} = 35$  (zeleně); TS-1/lam - lamelární struktura (červeně); TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura (černě)

Na snímcích z řádkovacího elektronového mikroskopu je jasně patrná odlišná morfologie lamelárního (obrázek 13d) a pilířovaného katalyzátoru (obrázek 13c) ve srovnání s klasickým TS-1 (obrázek 13a a 13b). Katalyzátory TS-1/I a TS-1/II mají krystaly hexagonálního tvaru, které se odlišují pouze svou velikostí ( $0,40$  proti  $0,15 \mu\text{m}$ ). U pilířované struktury (obr. 13c) došlo jednak ke zvětšení velikosti jednotlivých krystalů a je zde také patrná přítomnost aglomerátů vrstev. V případě lamelární struktury (obr. 13d) dominují nepravidelné srůsty tabulkovitých krystalů.



**Obrázek 13:** SEM snímky katalyzátorů; (a) TS-1/I - Si/Ti = 49; (b) TS-1/II - Si/Ti = 35; (c) TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura; (d) TS-1/lam - lamelární struktura

#### 4.2. Reprodukovatelnost výsledků

Testy byly provedeny na katalyzátorech TS-1/I a TS-1/II a na dvou odlišných aparaturách, a to Starfish a Synthesis 1. Cílem bylo srovnání získaných výsledků a vyloučení vlivu samotné aparatury na průběh experimentu. Všechny experimenty byly prováděny při poměru substrát/katalyzátor (s/c) = 20 a poměru substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2. To znamená, že H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo 0,5 ekvivalentu vzhledem k substrátu – fenyl(methyl)sulfidu. Přehled provedených experimentů a dosažených konverzí je k vidění v tabulce 16.

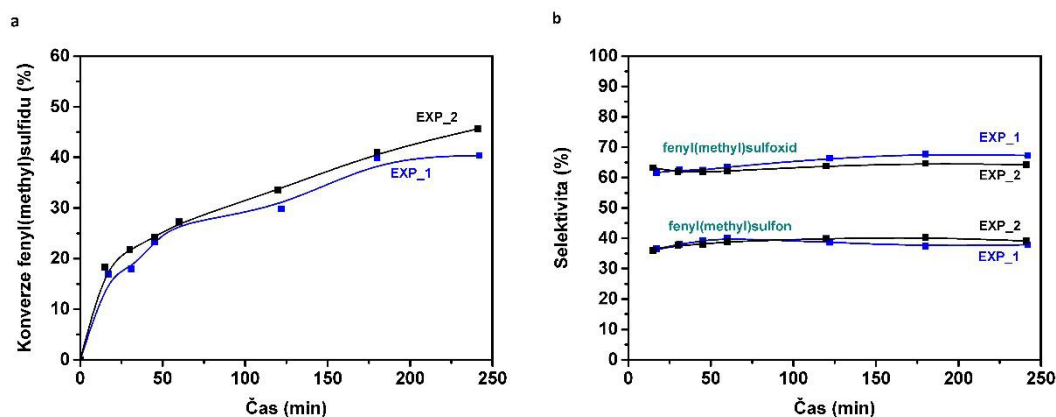
**Tabulka 16:** Reprodukovatelnost výsledků

Exp.	Teplota [°C]	Katalyzátor	Aparatura	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_1	30	TS-1/I	Starfish	40,4
EXP_2	30	TS-1/I	Synthesis 1	45,6
EXP_3	30	TS-1/II	Starfish	42,5
EXP_4	30	TS-1/II	Synthesis 1	38,0
EXP_5	30	-	Starfish	17,3
EXP_6	30	-	Synthesis 1	16,8

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/II - Si/Ti = 35

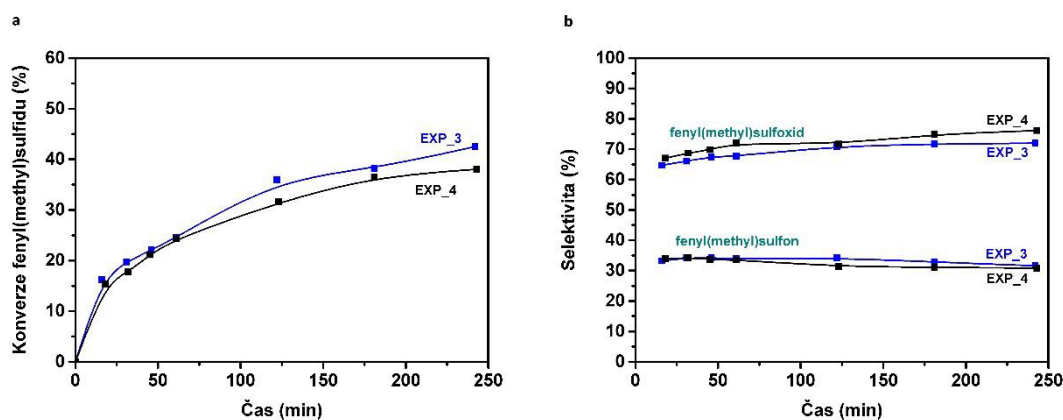
Na obrázku 14a jsou zachyceny konverzní závislosti oxidace fenyl(methyl)sulfidu peroxidem vodíku při použití katalyzátoru TS-1/I (Si/Ti = 49) za teploty 30 °C, a to

na aparaturách Starfish a Synthesis 1. Po 4 hodinách bylo dosaženo konverze fenyl(methyl)sulfidu 40,4 % na aparatuře Starfish a 45,6 % na aparatuře Synthesis 1. Na obrázku 14b jsou znázorněny selektivity k produktům. Jak u aparatury Starfish, tak u aparatury Synthesis 1 vznikaly produkty v poměru přibližně 65 : 35 = fenyl(methyl)sulfoxid : fenyl(methyl)sulfon.



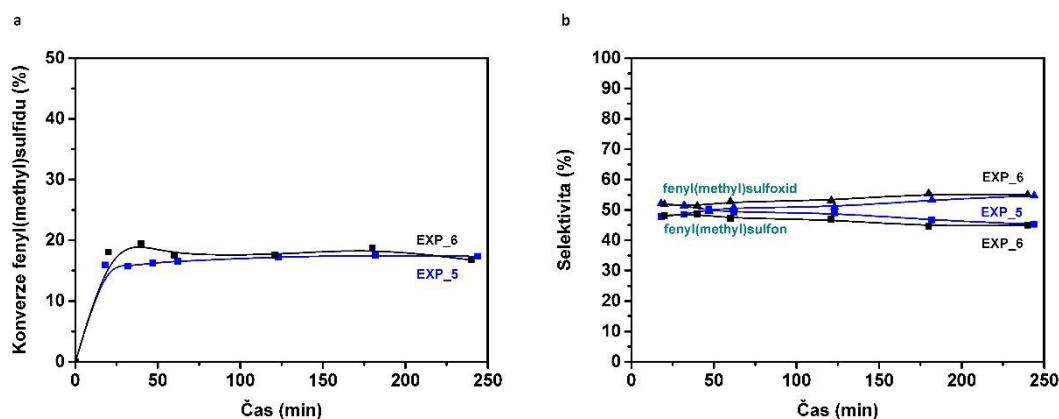
**Obrázek 14:** Srovnání průběhů reakcí fenyl(methyl)sulfidu s peroxidem vodíku na odlišných aparaturách: Starfish (EXP\_1) a Synthesis 1 (EXP\_2) při použití katalyzátoru TS-1/I (Si/Ti = 49); (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

Na obrázku 15a jsou znázorněny konverze fenyl(methyl)sulfidu při použití katalyzátoru TS-1/II (Si/Ti = 35) při teplotě 30 °C. Reakce probíhaly na aparatuře Starfish (dosažená konverze po 4 hodinách byla 38 %) a na aparatuře Synthesis 1 (konverze výchozí látky po 4 hodinách byla 42,5 %). Křivky selektivit k fenyl(methyl)sulfoxidu a fenyl(methyl)sulfonu jsou na obrázku 15b. Je z nich patrné, že fenyl(methyl)sulfoxid a fenyl(methyl) sulfon vznikaly přibližně v poměru 70 : 30 po celou dobu reakce.



**Obrázek 15:** Srovnání průběhů reakcí fenyl(methyl)sulfidu s peroxidem vodíku na odlišných aparaturách: Starfish (EXP\_3) a Synthesis 1 (EXP\_4) při použití katalyzátoru TS-1/II (Si/Ti = 35); (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

Na obrázku 16a jsou zachyceny průběhy konverzí fenyl(methyl)sulfidu při nekatalyzované reakci, která probíhala za teploty 30 °C, a to na aparaturách Starfish a Synthesis 1. Konverze fenyl(methyl)sulfidu dosažená po 4 hodinách v případě aparatury Starfish byla 16,8 % a v případě Synthesis 1 to bylo 17,3 %. Křivky selektivit k produktům jsou na obrázku 16b. Selektivita k fenyl(methyl)sulfoxidu se v průběhu reakce zvyšovala z 50 na 55 %, kdežto selektivita k fenyl(methyl)sulfonu klesala z 50 na 45 %, což je odlišný průběh oproti reakcím, které probíhaly v přítomnosti katalyzátorů TS-1/I a TS-1/II, kdy převažoval sulfoxid jako produkt nad sulfonem okolo 65 – 70 %.



**Obrázek 16:** Srovnání průběhů nekatalyzovaných reakcí fenyl(methyl)sulfidu s peroxidem vodíku na odlišných aparaturách: Starfish (EXP\_5) a Synthesis 1 (EXP\_6); (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům: FMSO (▲), FMSO<sub>2</sub> (■)

Srovnatelné hodnoty konverzí výchozí látky vykazovaly katalyzátory TS-1/I a TS-1/II (průměrné hodnoty konverzí byly 43,0 % v případě TS-1/I a 40,3 % v případě TS-1/II). Obdobný byl i průběh, který se projevil pozvolným nárůstem konverzí během celé reakce, zatímco u nekatalyzované reakce byl patrný rychlý průběh reakce, kdy po hodině už nedocházelo k nárůstu hodnot konverze. U katalyzované reakce lze od začátku sledovat konstantní poměry selektivit k produktům, ale u nekatalyzované reakce selektivita k sulfoxidu v průběhu reakce mírně rostla (z 50 % na 55 %). V případě reakcí katalyzovaných katalyzátory TS-1/I a TS-1/II byly poměry fenyl(methyl)sulfoxidu ku fenyl(methyl)sulfonu přibližně 70 : 30, zatímco u nekatalyzované reakce byly poměry mezi fenyl(methyl)sulfoxidem a fenyl(methyl)sulfonem 55 : 45 v závěru reakce.

Průběhy odpovídajících křivek jsou si velice blízké, odlišnosti v jejich průběhu lze spíše přičíst nepřesnostem měření. Z uvedených grafů tedy plyne, že výsledný průběh reakce a získané hodnoty konverzí a selektivit nejsou ovlivněny typem použité aparatury.

#### 4.3. Vliv struktury katalyzátoru

Lze očekávat, že významný vliv na průběh reakce má struktura použitého katalyzátoru. Celkem byly použity čtyři odlišné katalyzátory, a to katalyzátor TS-1 lišící se poměrem křemíku a titanu, dále pak pilířovaný katalyzátor TS-1 (TS-1/PiliSi) a lamelární TS-1 (TS-1/lam). Experimenty byly prováděny při poměrech substrát/katalyzátor (s/c) = 20 a substrát/peroxid vodíku (s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 2. Jelikož bylo použito pouze 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, může reagovat pouze polovina fenyl(methyl)sulfidu (tj. maximální možná konverze je 50 %). Dosažené konverze fenyl(methyl)sulfidu jsou spolu s podmínkami reakce uvedeny v tabulce 17.

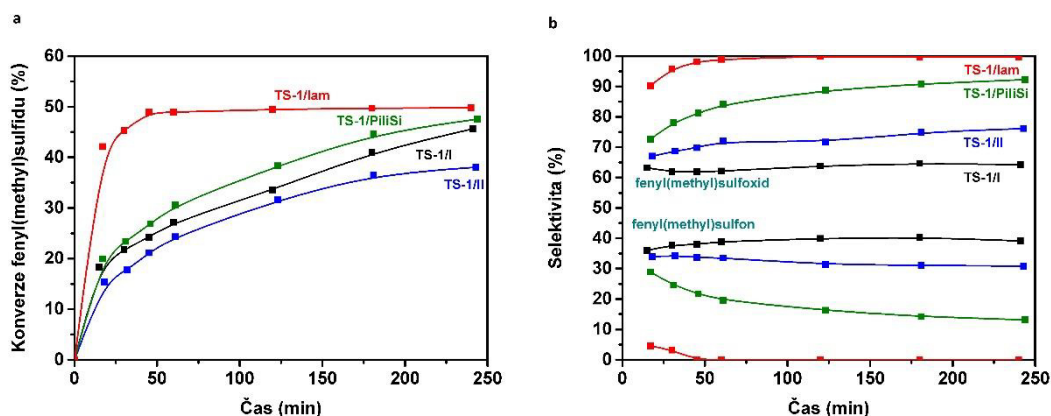
**Tabulka 17:** Výsledky vlivu struktury katalyzátoru

Experiment	Teplota [°C]	Katalyzátor	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_2	30	TS-1/I	45,6
EXP_3	30	TS-1/II	42,5
EXP_7	30	TS-1/PiliSi	47,6
EXP_8	30	TS-1/lam	49,8

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/II - Si/Ti = 35; TS-1/PiliSi - pilířovaná struktura; TS-1/lam - lamelární struktura

Z konverzních závislostí (obr. 17a) plyne, že prakticky úplné konverze nejrychleji dosáhl lamelární katalyzátor. V případě tohoto katalyzátoru bylo maximální konverze dosaženo už v prvních 45 minutách, kdy reagovalo téměř všechno možné množství sulfidu. Po 4 hodinách bylo dosaženo konverze sulfidu 49,8 %. Pozvolný nárůst konverze vykazovaly zbylé katalyzátory, jejichž konverzní křivky mají obdobný průběh. Reakce probíhaly ve srovnání s lamelárním katalyzátorem pomaleji a ani po 4 hodinách nebyla dosažena plná konverze. V případě katalyzátoru TS-1/I (Si/Ti = 49) byla konverze sulfidu po 4 hodinách 45,6 %, v případě TS-1/II (Si/Ti = 35) byla 42,5 % a u katalyzátoru TS-1/PiliSi bylo dosaženo konverze 47,6 %.

Na obrázku 17b jsou znázorněny křivky selektivit produktů reakce při použití různých katalyzátorů. S lamelárním katalyzátorem, probíhala oxidace fenyl(methyl)sulfidu na fenyl(methyl)sulfoxid. Pilířovaný TS-1 byl selektivní především pro sulfoxid, a to hlavně v pozdějším průběhu reakce (90 %). U klasických struktur TS-1 se selektivity k fenyl(methyl)sulfoxidu a fenyl(methyl)sulfonu v průběhu reakce měnily jen mírně. V případě katalyzátoru TS-1/I vznikaly fenyl(methyl)sulfoxid a fenyl(methyl)sulfon přibližně v poměru 65 : 35 a v případě TS-1/II byl poměr mezi produkty přibližně 70 : 30.



**Obrázek 17:** Srovnání vlivu struktury použitých katalyzátorů na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátorů TS-1/I – Si/Ti = 49 (černě), TS-1/II – Si/Ti = 35 (modře), TS-1/PiliSi (zeleně) a TS-1/lam (červeně); (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

Ze srovnání jednotlivých struktur plyne, že při použití lamelární struktury bylo maximální konverze dosaženo během 45 minut od přidání oxidačního činidla. Tento katalyzátor je vysoce selektivní pro fenyl(methyl)sulfoxid a je tedy ideální v případě, kdy je žádoucí oxidace pouze do prvního stupně. Obdobnou selektivitu vykazuje i použitá pilířovaná forma katalyzátoru TS-1, průběh reakce byl ale pomalejší. S klasickým katalyzátorem TS-1/I (Si/Ti = 49) bylo dosaženo konverze FMS 45,6 % oproti konverzi 42,5 % v případě katalyzátoru TS-1/II (Si/Ti = 35). U obou materiálů lze sledovat od začátku konstantní poměry selektivit k produktům; poměry fenyl(methyl)sulfoxidu ku fenyl(methyl)sulfonu byly přibližně 65 : 35.

#### 4.4. Vliv teploty

Vliv teploty (viz tabulka 18) byl sledován na klasickém katalyzátoru TS-1/I (Si/Ti = 49), reakce probíhaly při 0, 10, 30 a 60 °C. Pro srovnání byly testy provedeny i na katalyzátoru TS-1/lam a to při 0 a 30 °C. Za vyšších teplot reakce nebyla testována z důvodu jejího rychlého průběhu už při 30 °C (viz obrázek 20). Všechny experimenty byly



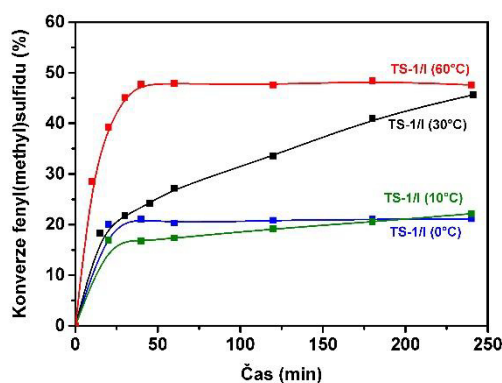
prováděny při poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 20. Opět bylo použito pouze 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, takže maximální možná konverze fenyl(methyl)sulfidu – FMS jako výchozí látky je 50 %.

**Tabulka 18:** Výsledky vlivu teploty

Exp.	Teplota [°C]	Katalyzátor	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_9	0	TS-1/I	21,1
EXP_10	10	TS-1/I	22,1
EXP_2	30	TS-1/I	45,6
EXP_11	60	TS-1/I	47,6
EXP_12	0	TS-1/lam	37,9
EXP_8	30	TS-1/lam	49,8

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/lam - lamelární struktura

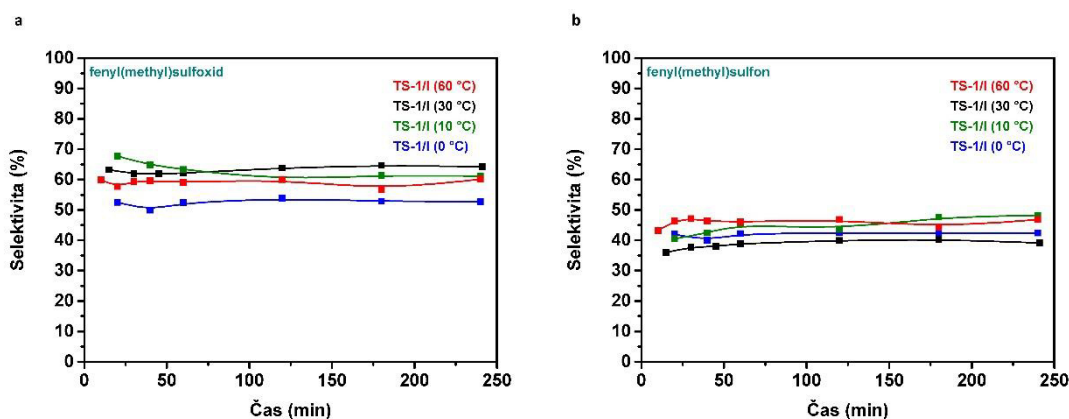
V tabulce 18 a na obrázku 18 je znázorněn průběh konverzních křivek fenyl(methyl)sulfidu za různých teplot při použití katalyzátoru TS-1/I a jejich maximální dosažené konverze po 4 hodinách reakce. Za nízkých teplot (0 a 10 °C) bylo dosaženo nízkých konverzí FMS jako výchozí látky (21,1 % pro 0 °C a 22,1 % pro 10 °C). Z průběhů těchto křivek vyplývá, že k reakci došlo během prvních 30 minut po přidání oxidačního činidla a poté už žádná reakce nadále neprobíhala. Při 60 °C je zřejmý rychlý průběh reakce, kdy s peroxidem vodíku reagovalo veškeré možné množství výchozího sulfidu už na počátku reakce (max. dosažená konverze sulfidu byla 47,6 %). Při 30 °C byl průběh reakce pozvolnější a maximální konverze sulfidu 45,6 % bylo dosaženo až po 4 hodinách.



**Obrázek 18:** Srovnání vlivu teploty na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátorů TS-1/I, 0 °C (modře), 10 °C (červeně), 30 °C (černě), 60 °C (červeně)



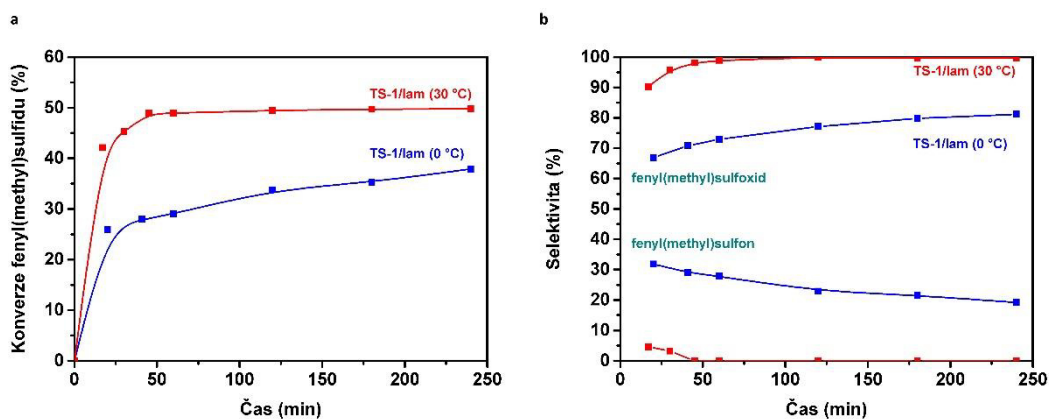
Na obrázku 19 jsou křivky selektivit k fenyl(methyl)sulfoxidu (obr. 19a) a fenyl(methyl)sulfonu (obr. 19b) za použití katalyzátoru TS-1/I. Z průběhů je patrné, že teplota reakční směsi má vliv na vznik jednotlivých produktů. Při 0 °C je poměr produktů velmi podobný jako při nekatalyzované reakci (v obou případech  $\text{FMSO} : \text{FMSO}_2 = 55 : 45$ ), podobně jako celkový průběh reakce. Při 10 °C má reakce srovnatelný průběh jako nekatalyzovaný test, ale poměry produktů jsou již srovnatelné s těmi dosaženými za vyšších teplot. Při vyšších teplotách převažuje sulfoxid jako produkt nad sulfonem okolo 65 – 70 %, selektivita s teplotou mírně roste.



**Obrázek 19:** Srovnání vlivu teploty na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátorů TS-1/I, 0 °C (modře), 10 °C (zeleně), 30 °C (černě), 60 °C (červeně); (a) selektivita k FMSO; (b) selektivita k FMSO<sub>2</sub>

Na obrázku 20a jsou zobrazeny konverzní křivky fenyl(methyl)sulfidu při 0 a 30 °C za použití katalyzátoru TS-1/I<sub>am</sub>. U reakce, která probíhala při teplotě 0 °C, bylo dosaženo vyšších konverzí ve srovnání s klasickým TS-1/I (37,9 % oproti 21,1 %). Při 30 °C v přítomnosti TS-1/I<sub>am</sub> bylo maximální konverze dosaženo během 45 minut od přidání peroxidu vodíku, kdy došlo k oxidaci maximálního množství výchozí látky, tj. bylo dosaženo max. možné konverze 49,8 %.

Při použití lamelárního katalyzátoru byl upřednostňovaným produktem sulfoxid, a to především za vyšších teplot, kdy vznikal výhradně tento produkt. Za teploty 0 °C probíhala oxidace do prvního i do druhého stupně. Upřednostňovaným produktem byl sulfoxid, jehož selektivita v průběhu reakce narůstala ze 70 na 80 %. Křivky selektivit jsou na obrázku 20b.



**Obrázek 20:** Srovnání vlivu teploty na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátorů TS-1/lam, 0 °C (modře), 30 °C (červeně); (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

Reakční rychlost elementárních reakcí a většiny jednoduchých reakcí se s teplotou zvyšuje, ale u reakcí se složitým mechanismem to platit nemusí. Z průběhů konverzních křivek vyplývá, že s rostoucí teplotou probíhala oxidace fenyl(methyl)sulfidu rychleji, jak v případě klasického katalyzátoru TS-1, tak v případě lamelárního TS-1. Vliv teploty na průběh selektivit byl významný zejména u lamelární struktury, kde oxidace při 30 °C probíhala pouze do prvního stupně na fenyl(methyl)sulfoxid, zatímco při 0 °C vznikaly oba produkty, vedle sulfoxidu i fenyl(methyl)sulfon.

#### 4.5. Vliv přidavku rozdílného množství peroxidu vodíku

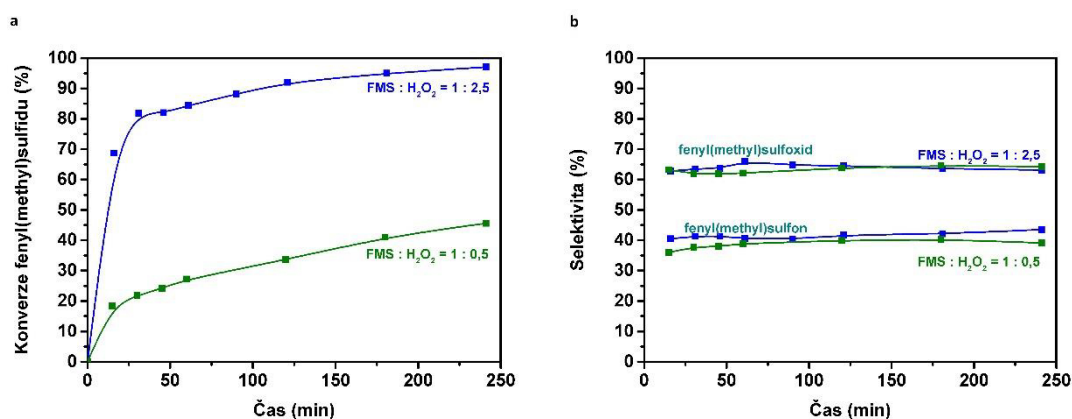
Dosažené konverze při použití peroxidu vodíku v polovičním množství vůči fenyl(methyl)sulfidu a ve 2,5krát větším přebytku, jsou v tabulce 19. Experimenty byly provedeny na dvou odlišných strukturách katalyzátoru, a to na klasickém katalyzátoru TS-1/I ( $\text{Si/Ti} = 49$ ) a na lamelárním TS-1. V prvním případě bylo použito pouze 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku (poměr substrát/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 2$ ), maximální možná teoretická konverze FMS je 50 %. V druhém případě byl použit nadbytek oxidačního činidla, a to 2,5 ekvivalentu (poměr substrát/ $\text{H}_2\text{O}_2 = 0,4$ ).

**Tabulka 19:** Výsledky přidavku rozdílného množství peroxidu vodíku

Exp.	Katalyzátor	s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_2	TS -1/I	2	45,6
EXP_13	TS-1/I	0,4	97,0
EXP_8	TS-1/lam	2	49,8
EXP_14	TS-1/lam	0,4	99,5

TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/lam - lamelární struktura

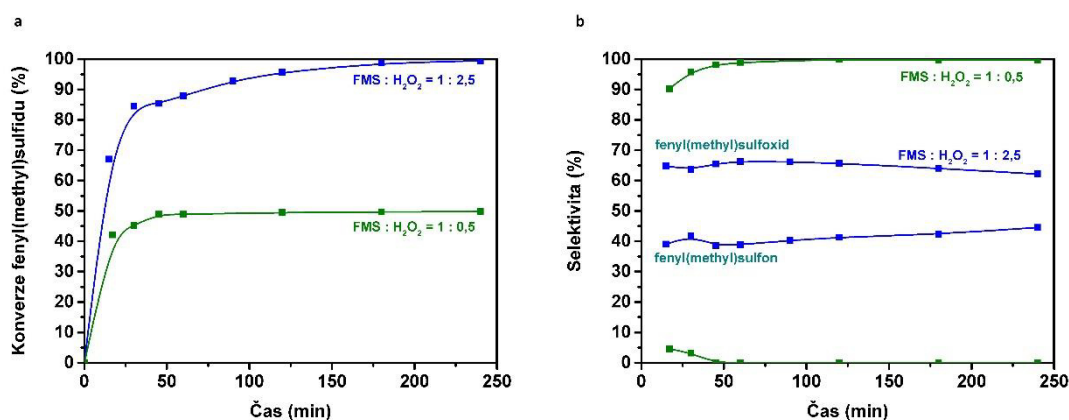
Na obrázku 21a je zachycena závislost konverze výchozí látky – FMS na čase při použití rozdílného množství oxidačního činidla (0,5 a 2,5 ekvivalentu) za použití katalyzátoru TS-1/I (Si/Ti = 49). V případě, kdy bylo použito 2,5 ekvivalentu oxidačního činidla, bylo dosaženo po 4 hodinách konverze 97 %. Při použití pouze 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, činila konverze dosažená po 4 hodinách 45,6 %. Na obrázku 21b je průběh selektivit k produktům při použití klasického TS-1 (Si/Ti = 49). Z jejich průběhů je jasné, že u této struktury nemá množství oxidačního činidla vliv na selektivity k produktům, rozdílný je pouze průběh reakce. V obou případech (0,5 ekv. a 2,5 ekv.) byla reakce selektivnější pro fenyl(methyl)sulfoxid; produkty vznikaly v poměru cca 60 : 40.



**Obrázek 21:** Srovnání vlivu přidavku rozdílného množství H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ekvivalentu (zeleně) a 2,5 ekvivalentu (modře), na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu při použití katalyzátorů TS-1/I; (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

Na obrázku 22a je závislost konverze výchozí látky na čase při použití oxidačního činidla v nadbytku (2,5 ekvivalentu) a v nedostatku (0,5 ekvivalentu) při použití katalyzátoru TS-1/lam. V případě, kdy bylo použito 2,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, bylo dosaženo po 4 hodinách konverze 99,5 %. Při použití 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, bylo dosaženo konverze 49,8 %. Množství oxidačního činidla má při použití katalyzátoru TS-1/lam vliv na

selektivity k produktům (obr. 22b). V případě, kdy byl oxidačního činidla nedostatek (0,5 ekv.) vznikala výhradně fenyl(methyl)sulfoxid, kdežto v případě nadbytku peroxidu vodíku, vznikala sulfoxid i sulfon v poměru 60 : 40.



**Obrázek 22:** Srovnání vlivu přidavku rozdílného množství H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 ekvivalentu (zeleně) a 2,5 ekvivalentu (modře), na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu při použití katalyzátorů TS-1/lam; (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům

U katalyzátoru TS-1/I nemělo množství oxidačního činidla vliv na průběh selektivit – v obou případech vznikaly produkty v poměru 60 : 40. U katalyzátoru TS-1/lam byl průběh selektivit k produktům odlišný: v případě, kdy bylo použito 0,5 ekvivalentu peroxidu vodíku, probíhala oxidace pouze do prvního stupně za vzniku fenyl(methyl)sulfoxidu, ale v případě 2,5 ekvivalentu peroxidu vodíku vznikala jak sulfoxid, tak sulfon v poměru 60 : 40. Při použití nadbytku oxidačního činidla tedy došlo ke ztrátě selektivity vůči jedinému produktu a katalyzátor TS-1/lam vykazoval podobné vlastnosti jako klasické struktury TS-1.

#### 4.6. Vliv rozdílného dávkování peroxidu vodíku

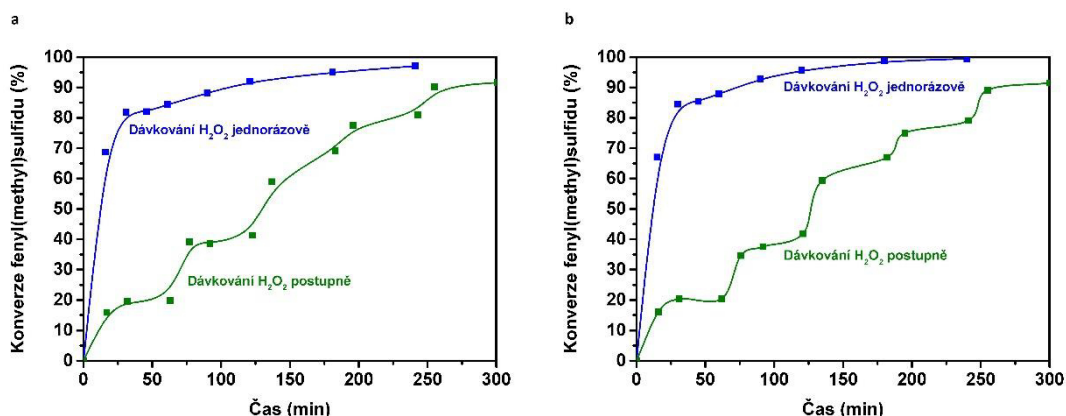
V tabulce 20 jsou shrnuty výsledky rozdílného dávkování peroxidu vodíku. 2,5 ekv. peroxidu vodíku ( $s/H_2O_2 = 0,4$ ) bylo k reakční směsi přidáno jednorázově nebo postupně. Při postupném dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bylo k reakční směsi každou hodinu přidáno 0,5 ekvivalentu tak, aby celkové množství oxidačního činidla odpovídalo 2,5 ekvivalentu k FMS. Reakce byla testována na dvou strukturních modifikacích: TS-1/I a TS-1/lam.

**Tabulka 20:** Výsledky rozdílného dávkování peroxidu vodíku

Experiment	s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Katalyzátor	Dávkování	Konverze FMS (4 h a 5h) [%]
EXP_13	0,4	TS-1/I	Jednorázově	97,0
EXP_15	0,4	TS-1/I	Postupně	91,6
EXP_14	0,4	TS-1/lam	Jednorázově	99,5
EXP_16	0,4	TS-1/lam	Postupně	91,5

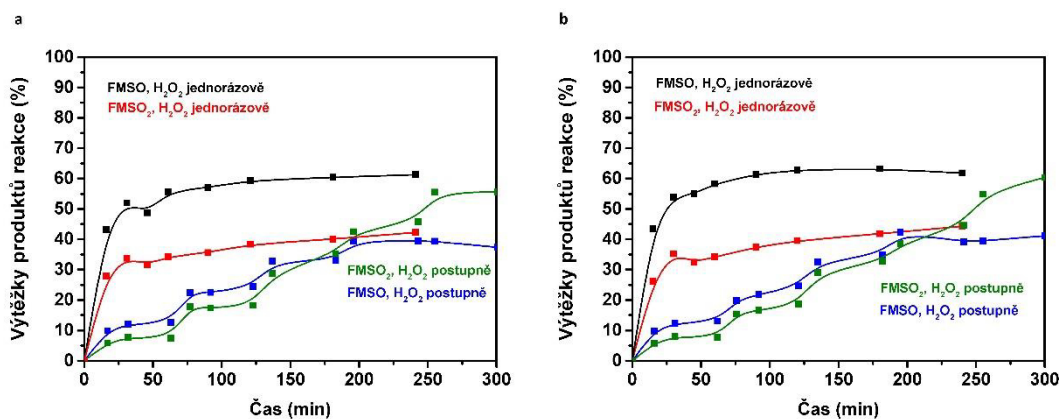
TS-1/I - Si/Ti = 49; TS-1/lam - lamelární struktura

V případě, kdy byl peroxid vodíku přidán jednorázově, došlo k rychlé reakci, proběhla oxidace většiny výchozí látky (konverze cca 82 %) a poté reakce probíhala pozvolna ke konverzi 97 a 99 % po 4 hodinách (obr. 23). Při postupném dávkování došlo po přidání oxidačního činidla k rychlému nárůstu konverze (konverze cca 20 %). Poté reakce probíhala pozvolna, až do chvíle, kdy byl přidán další peroxid vodíku. V případě, kdy byl peroxid vodíku přidán jednorázově, bylo dosaženo vyšších konverzí FMS (97 % oproti 91,6 % v případě TS-1/I a 99,5 % oproti 91,5 % v případě TS-1/lam).



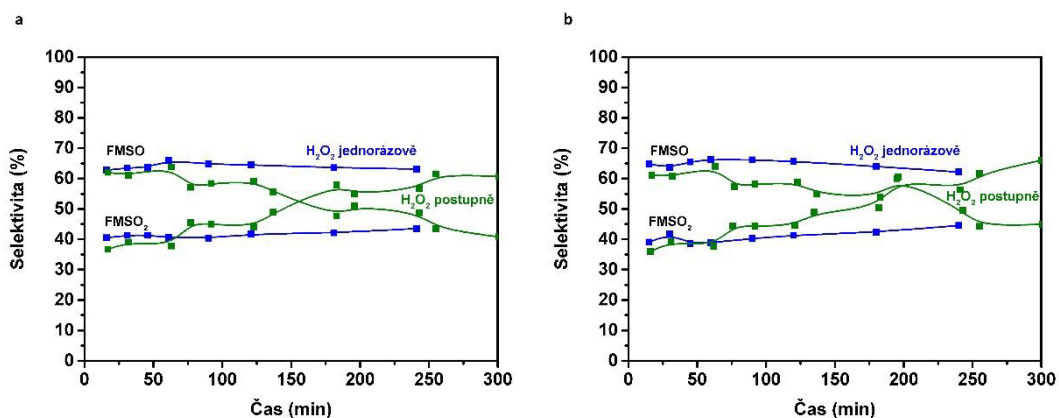
**Obrázek 23:** Srovnání vlivu rozdílného dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: jednorázově (modře) a postupně (zeleně) na průběh konverzí při použití katalyzátorů: (a) TS-1/I; (b) TS-1/lam

Cílem tohoto experimentu bylo sledovat, jak se při postupném dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mění výtěžky produktů. Předpoklad byl, že při postupném dávkování začne v určité fázi reakce vznikat fenyl(methyl)sulfon na úkor fenyl(methyl)sulfoxidu. Z obrázku 24 je jasné, že při jednorázovém přidavku oxidačního činidla byl po celou dobu reakce převažujícím produktem fenyl(methyl)sulfoxid. Při postupném dávkování H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do určitého okamžiku (160 minut v případě TS-1/I a 200 minut v případě TS-1/lam) převažoval sulfoxid, který dále reagoval za vzniku sulfonu; v reakční směsi tak začal převažovat fenyl(methyl)sulfon.



**Obrázek 24:** Srovnání vlivu rozdílného dávkování  $\text{H}_2\text{O}_2$ : jednorázově (červeně, černě) a postupně (zeleně, modře) na výtěžky produktů při použití katalyzátorů: (a) TS-1/I; (b) TS-1/lam

Z křivek selektivit na obrázku 25 je patrné, že při postupném dávkování oxidačního činidla s postupem času klesala selektivita k fenyl(methyl)sulfoxidu (FMSO) a naopak narůstala selektivita k fenyl(methyl)sulfonu ( $\text{FMSO}_2$ ). Po určité době (okolo 160 minut pro TS-1/I a 200 minut pro TS-1/lam) se reakce stala více selektivní pro sulfon. Z průběhu selektivit je zřejmé, že po přidání  $\text{H}_2\text{O}_2$  se selektivita skokově změnila a poté zůstala neměnná až do přidání dalšího  $\text{H}_2\text{O}_2$ . V případě, kdy byl  $\text{H}_2\text{O}_2$  přidán jednorázově byly selektivity k produktům konstantní a  $\text{FMSO} : \text{FMSO}_2 = 60 : 40$ .



**Obrázek 25:** Srovnání vlivu rozdílného dávkování  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jednorázově (modře) a postupně (zeleně), na selektivitu k fenyl(methyl)sulfoxidu – FMSO a fenyl(methyl)sulfonu –  $\text{FMSO}_2$  při použití katalyzátorů: (a) TS-1/I; (b) TS-1/lam

#### 4.7. Vliv rozdílného poměru substrát/katalyzátor

Většina experimentů byla prováděna při poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 20. Bylo otázkou, jak bude reakce probíhat v případě menšího množství katalyzátoru, konkrétně

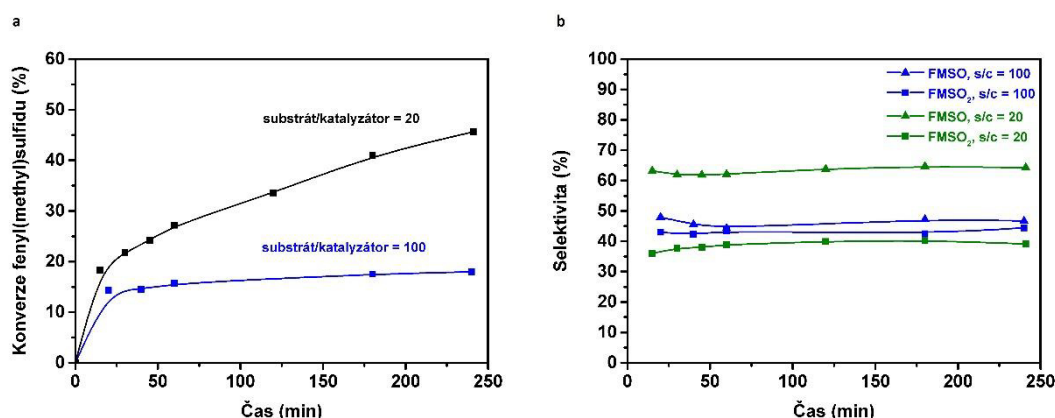
při poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 100. Experimenty byly provedeny na klasickém katalyzátoru TS-1 při poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 20 a 100 (viz tabulka 21).

**Tabulka 21:** Výsledky rozdílného poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ )

Experiment	Katalyzátor	$s/c$	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_2	TS-1/I	20	45,6
EXP_17	TS-1/I	100	18,0

TS-1/I - Si/Ti = 49

Při použití menšího množství katalyzátoru ( $s/c$  = 100) byla po 4 hodinách dosažena konverze 18 %, ve srovnání s obvykle užívaným množstvím katalyzátoru ( $s/c$  = 20), kdy bylo po 4 hodinách od přidání oxidačního činidla dosaženo konverze 45,6 % (obr. 26a). Konverze fenyl(methyl)sulfidu dosažená s 5x menším množstvím katalyzátoru je srovnatelná s nekatalyzovanou reakcí (viz tabulka 22), kdy bylo po 4 hodinách dosaženo konverze výchozí látky cca 17 %. Průběh reakce je rovněž velmi podobný (viz obr. 26a a 27a). Při nižším obsahu katalyzátoru byla selektivita obou produktů srovnatelná, oproti experimentům při poměru substrát/katalyzátor = 20, kdy byla reakce výrazně selektivní pro sulfoxid (produkty vznikaly v poměru 60 : 40).



**Obrázek 26:** Srovnání vlivu rozdílného poměru substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku při použití katalyzátorů TS-1/I; (a) konverze FMS: ( $s/c$ ) = 20 (černě), ( $s/c$ ) = 100 (modře); (b) selektivita k produktům: FMSO ( $\blacktriangle$ ), FMSO<sub>2</sub> ( $\blacksquare$ )



#### 4.8. Vliv přítomnosti a aktivace katalyzátoru

Aktivace katalyzátoru odstraní nežádoucí látky ze struktury a aktivní centra se tak stávají snáze dostupná pro reagující molekuly. Byl sledován vliv přítomnosti a aktivace katalyzátoru na průběh reakce za použití klasického katalyzátoru TS-1. Výsledky konverzí jsou shrnuty v tabulce 22. Ve všech případech byl poměr substrát/peroxid vodíku ( $s/H_2O_2$ ) = 2 a v případě katalyzovaných reakcí byl poměr substrát/katalyzátor ( $s/c$ ) = 20.

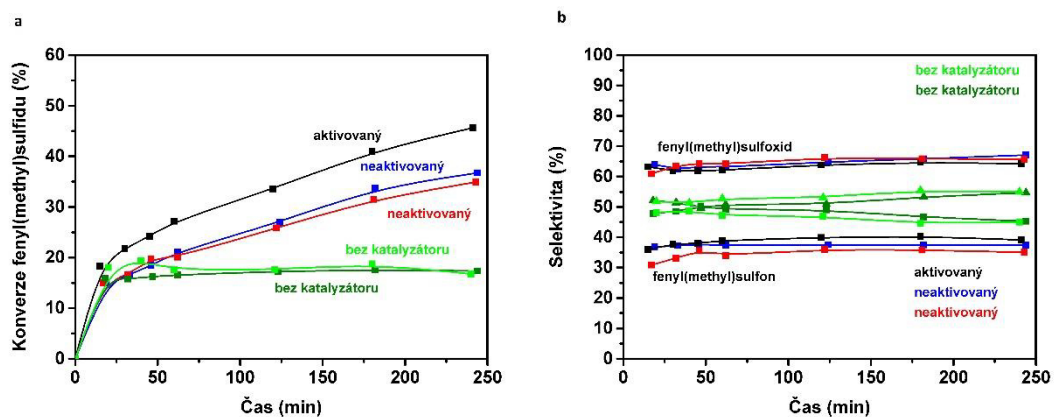
**Tabulka 22:** Výsledky vlivu přítomnosti a aktivace katalyzátoru

Exp.	Katalyzátor	Aktivace	Konverze FMS (4 h) [%]
EXP_2	TS-1/I	Aktivován	45,6
EXP_18	TS-1/I	Neaktivován	36,7
EXP_19	TS-1/I	Neaktivován	34,9
EXP_5	-	-	17,3
EXP_6	-	-	16,8

TS-1/I - Si/Ti = 49

Podle očekávání poskytl nejvyšší konverze výchozí látky aktivovaný katalyzátor, po 4 hodinách byla dosažena konverze 45,6 % (viz obr. 27a). Ve srovnání s nekatalyzovanou reakcí, při které bylo dosaženo konverze okolo 17 %, byla konverze FMS v případě neaktivovaného katalyzátoru po 4 hodinách rovna 36,7 a 34,9 %. Z průběhu nekatalyzované reakce je patrné, že oxidace probíhá i bez katalyzátoru, ale dosažené konverze jsou oproti katalyzovaným reakcím nižší. Na obrázku 27b jsou průběhy selektivit k produktům reakce. Z grafu je zřejmé, že aktivace nemá na vývoj selektivit vliv. V obou případech byla reakce selektivnější pro sulfoxid a oba produkty vznikaly v poměru 65 : 35. Oproti tomu, když v reakční směsi nebyl přítomen katalyzátor, byla selektivita obou produktů srovnatelná.





**Obrázek 27:** Srovnání vlivu aktivace a přítomnosti katalyzátoru, TS-1/I - aktivovaný (černě), TS-1/I - neaktivovaný (modře a červeně), bez katalyzátoru (zeleně), na průběh oxidace fenyl(methyl)sulfidu pomocí peroxidu vodíku, (a) konverze FMS; (b) selektivita k produktům: bez katalyzátoru (FMSO (▲), FMSO<sub>2</sub> (■))

## 5. ZÁVĚR

Byly testovány čtyři typy katalyzátorů na bázi titanosilikátů-1 (TS-1) se srovnatelným obsahem titanu ve struktuře jako nositelem katalytické aktivity. Vedle klasicky připravené formy TS-1 (mikroporézní struktura) byly pro srovnání použity nově připravené typy katalyzátorů (lamelární a pilířovaný TS-1). Testovaná molekula - fenyl(methyl)sulfid, byla zvolena s ohledem k velikosti pórů klasických katalyzátorů TS-1, pro srovnání získaných konverzí a především selektivit k produktům reakce. Cílem bylo sledovat, jaký vliv má změna reakčních podmínek (teplota, struktura katalyzátoru, množství katalyzátoru, přítomnost a aktivace katalyzátoru, nebo množství oxidačního činidla) na průběh samotné reakce.

Při nekatalyzované reakci bylo dosaženo konverzí fenyl(methyl)sulfidu (FMS) 16,8 – 17,3 % při srovnatelných selektivitách k produktům fenyl(methyl)sulfoxidu a fenyl(methyl)sulfonu. Vyšší konverze byly získány v přítomnosti neaktivovaného katalyzátoru (TS-1/I), a to v rozmezí 34,9 až 36,7 %. V případě, kdy byl použit aktivovaný katalyzátor, činila konverze téměř 50 % v závislosti na použité struktuře katalyzátoru a na teplotě reakční směsi.

TS-1/lam je výhodný především v případě, kdy je žádoucí oxidace pouze do prvního stupně, jelikož jako jediný produkt vzniká fenyl(methyl)sulfoxid, selektivita k tomuto produktu je téměř 100 %. Podobné selektivity vykazuje také pilířovaný TS-1 (TS-1/PiliSi), při jehož použití vzniká převážně sulfoxid (90 %), průběh reakce je ale pomalejší. Výsledky při použití klasických TS-1 jsou srovnatelné. V obou případech byla reakce selektivnější pro sulfoxid a oba produkty vznikaly přibližně v poměru 65 : 35.

S rostoucí teplotou probíhala reakce podle očekávání rychleji. Teplota reakční směsi měla vliv na vznik jednotlivých produktů, s teplotou selektivita k fenyl(methyl)sulfoxidu rostla. U lamelární struktury probíhala oxidace při 30 °C převážně do prvního stupně na fenyl(methyl)sulfoxid, zatímco za teploty 0 °C probíhala oxidace do prvního i do druhého stupně. Upřednostňovaným produktem byl sulfoxid, jehož selektivita v průběhu reakce narůstala ze 70 na 80 %. V případě klasické TS-1 se při 0 °C celkový průběh reakce a poměr produktů velmi podobal nekatalyzované reakci (v obou případech  $\text{FMSO} : \text{FMSO}_2 = 55 : 45$ ). Při 10 °C měla reakce srovnatelný průběh jako nekatalyzovaný test, ale poměry produktů již byly srovnatelné s těmi dosaženými za vyšších teplot. Při vyšších teplotách převažuje sulfoxid jako produkt nad sulfonem okolo 65 – 70 %.

Množství oxidačního činidla a jeho rozdílné dávkování mělo velký vliv na selektivitu k produktům. V případě lamelární struktury, kdy bylo použito 0,5 ekv. peroxidu vodíku vůči fenyl(methyl)sulfidu, vznikal výhradně fenyl(methyl)sulfoxid, kdežto v případě nadbytku peroxidu vodíku, vznikal sulfoxid i sulfon v poměru 60 : 40. V případě, kdy byl peroxid vodíku dávkován postupně, bylo dosaženo nižších konverzí, než v případě, kdy byl přidán jednorázově. Při postupném dávkování došlo k významné změně selektivit k produktům. Ve všech ostatních případech byla reakce více selektivní pro sulfoxid, ale při postupném dávkování oxidačního činidla v samém závěru reakce vznikal sulfon na úkor sulfoxidu.

Jelikož nově připravené struktury TS-1/lam a TS-1/PiliSi projevily odlišné a vůči reakčním podmínkám ohýbatelné vlastnosti, bylo by velmi zajímavé se v budoucnu zaměřit na reakce objemnějších molekul, u kterých by lépe vynikly vlastnosti jednotlivých katalyzátorů a díky přítomnosti mezopórů tak rozšířit jejich možná uplatnění.

## POUŽITÁ LITERATURA

- [1] CHORKENDORFF, Ib a Johannes W. NIEMANTSVERDIET. *Concept of modern catalysis and kinetics*. 1<sup>st</sup> edition. Spolková republika Německo: WILEY, 2003. ISBN 3-527-30574-2.
- [2] ČAPEK, Libor. *Heterogenní katalýza*. 1. vydání. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2015.
- [3] YILMAZ, Bilge a Ulrich MULLER. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Topics in catalysis*. 2009, vol. 52, issue 6, s. 888-895. ISSN 1572-9028. Dostupné z doi: 10.1007/s11244-009-9226-0
- [4] ARMOR, John N. New catalytic technology commercialized in the USA during the 1990s. *Applied Catalysis A: General*. 2001, vol. 222, issue 1, s. 407-426. ISSN 1873-3875. Dostupné z doi: 10.1016/S0926-860X(01)00846-8.
- [5] JENKINSON, Denis S. The impact of humans on the nitrogen cycle, with focus on temperate arable agriculture. *Plant and Soil*. 2001, vol. 228, issue 1, s. 3-15. ISSN 1573-5036. Dostupné z doi: 10.1023/A:1004870606003.
- [6] NAIR, Ajay. *Principles of biochemistry and genetic engineering*. 2<sup>nd</sup> edition. Nové Dillí: University science press, 2010. ISBN 978-93-80386-32-4.
- [7] CLUGSTON, Michael a Rosalind FLEMMING. *Advanced chemistry*. 1. přepracované vydání. Oxford: Oxford University Press, 2000. ISBN 0-19-914633-0.
- [8] DAVIS, Mark E. a Robert J.DAVIS. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. 1<sup>st</sup> edition. New York: McGraw-Hill Higher Education, 2003. ISBN 0-07-245007-X.
- [9] NOVÁK, Josef a kol. *Fyzikální chemie, bakalářský a magisterský kurz*. 1. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [10] BARTOVSKÁ, Ludmila. *Katalyzované reakce* [online]. [vid. 2016-12-02]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/6-KatalyzovaneReakce.pdf>

- [11] *Rates of reactions* [online]. AICE chemistry. [vid. 2016-11-12]. Dostupné z: <http://cscsdashaicechem.weebly.com/chapter-9---rates-of-reactions.html>
- [12] BARTOVSKÁ, Ludmila. Kinetika enzymatických reakcí [online]. [vid. 2017-01-12]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/Kin-teorie/9-EnzymovaKatalyza.pdf>
- [13] ROSS, Julian RH. *Heterogeneous catalysis: Fundamentals and applications*. 1<sup>st</sup> edition. Oxford: ELSEVIER, 2012. ISBN 978-0-444-53363-0.
- [14] JONES, Craig, W. *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999. ISBN 0-85404-536-8.
- [15] ERTL, Gerhard, Helmut KNOZINGER a Jens WEITKAP (ed.). *Preparation of solid catalysts*. 1<sup>st</sup> edition. Weinheim: WILEY, 2008. ISBN 9783527298266.
- [16] ELDRIDGE, Geoffrey T. *Establishment of a structure-activity relationship in heterogeneous titanosilicate catalysts for olefin epoxidation via a building block method*. Knoxville, 2008. Disertační práce. University of Tennessee.
- [17] FRIMMEL, Jiří. Katalytická hydrogenolýza chlorovaných látek na sulfidických katalyzátorech. *Chemické listy*. 1997, vol. 91, issue 10, s. 840-845. ISSN 1213-7103.
- [18] TRINDADE, Alexandre F., Pedro M. GOIS a Carlos A. M. AFONSO. *Chemical review*. 2009, vol. 109, issue 2, s. 418-514. Recyclable stereoselective catalysts. Dostupné z doi: 10.1021/cr800200t.
- [19] MALIJEVSKÝ, Anatol, Josef P. NOVÁK, Stanislav LABÍK a Ivona MALIJEVSKÁ. *Breviář fyzikální chemie*. Praha: VŠCHT, 2001. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/BREVALL.pdf>
- [20] MIELBY, Jerrik J., Soren KAGNEAS a Anders RIISAGER. *Selective oxidations using nanostructured heterogeneous catalysts*. Disertační práce. 2014, Denmark. Technical University of Denmark, Department of Chemical Engineering.

- [21] BARTHOLOMEW, Calvin H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied catalysis A: General*. 2001, vol. 212, issue 1-2, s. 17-60. ISSN 1873-3875.
- [22] DEROUANE, Eric G., Francisco LEMOS, Avelino CORMA a Fernando R. RIBERO (ed.). *Combinatorial catalysis and high throughput catalyst design and testing*. 1<sup>st</sup> edition. Springer Science & Business Media, 2000. ISBN 978-0-7923-6628-7.
- [23] ATKINS, Peter a Julio de PAULA. *Elements of physical chemistry*. 6<sup>th</sup> edition. Oxford: Oxford University Press, 2013. ISBN 978-0-19-960811-9.
- [24] CHEMGAROO. Chemgapedia [online]. [vid. 2017-03-23]. Dostupné z: [http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_9/vlus/katalyse.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap\\_9/kap9\\_13/kap913\\_2b.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/vlus/katalyse.vlu/Page/vsc/de/ch/11/aac/vorlesung/kap_9/kap9_13/kap913_2b.vscml.html)
- [25] SPIVEY, Jerry, Yi F. HAN a Kerry M. DOOLEY (ed.). *Specialist Periodical Report catalysis: Volume 26*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014. ISBN 978-1-84973-918-4.
- [26] HAMMOND, Karl D. *Quantifying Defects in Zeolites and Zeolite Membranes*. Amherst, 2010. Disertační práce. University of Massachusetts, Chemical engineering.
- [27] YILMAZ, Bilge a Ulrich MULLER. Catalytic applications of zeolites in chemical industry. *Topics in catalysis*. 2009, vol. 52, issue 6, s. 888-895. ISSN 1572-9028. Dostupné z doi: 10.1007/s11244-009-9226-0.
- [28] WU, Peng, Hao XU, Le XU, Yueming LIU a Mingyuan HE. *MWW-type titanosilicate: Synthesis, structural modification and catalytic applications to green oxidation*. 1<sup>st</sup> edition. Londýn: Springer, 2013. ISBN 978-3-64239114-9.
- [29] KULPRATHIPANJA, Santi. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. 1<sup>st</sup> edition. Velká Británie: WILEY, 2010. ISBN 978-3-527-32505-4.
- [30] DEROUANE, Eric G. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, volume 4*. 1<sup>st</sup> edition. Chichester: WILEY, 2006. ISBN 9780470094211.

- [31] ZDRAVKOV, Borislav, Jiří ČERMÁK, Martin ŠEFERA a Josef JANKŮ. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. *Central European Journal of Chemistry*. 2007, vol. 5, issue 2, s. 385-395. ISSN 1895-1066. Dostupné z doi: 10.2478/s11532-007-0017-9.
- [32] BAERNS, Manfred (ed.). *Basic Principles in Applied Catalysis*. New York: Springer, 2013. ISBN 978-3-642-07310-6.
- [33] GOODMAN, Hugo. *Main Reactions in FCC Catalysis* [online]. [vid. 2016-10-28]. Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/8708589/>
- [34] BAERLOCHER, Christian, Lynne McCUSKER a David H. OLSON. *Atlas of zeolite Framework types*. 6<sup>th</sup> rev. edition. Curych: ELSEVIER, 2007. ISBN 978-0-444-53064-6.
- [35] ZHENG, Yangong a kol. Exfoliation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors. *Sensors (Basel)*. 2012, vol. 12, issue 4, s. 5170-5194. ISSN 1424-8220. Dostupné z doi: 10.3390/s120405170.
- [36] IZA: *Commission on natural zeolites* [online]. Vid [2016-11-10]. Dostupné z: <http://www.iza-online.org/natural/>
- [37] HOLM, Martin Spangsberg a kol. Catalysis with hierarchical zeolites. *Catalysis Today*. 2011, vol. 168, issue 1, s. 3-16. ISSN 0920-5861. Dostupné z doi: 10.1016/j.cattod.2011.01.007
- [38] PÉREZ-RAMÍREZ, Javier. *Design of hierarchical zeolite catalysts: where pore and active site quality meet*. 6<sup>th</sup> International FEZA Conference. Leipzig, 2014.
- [39] PŘECH, Jan. *Synthesis and post-synthesis modification of novel 2-dimensional zeolites*. Praha, 2016. Disertační práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta. Dostupné také z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/130419/?lang=cs>

- [40] MARTÍNEZ, García J., A. I. CARRILLO a N. LINARES. Introduction of mesoporosity in zeolites using nanoparticles used as hard templates. *Nanotech.* 2008, vol. 1, s. 638-641. ISBN 978-1-4200-8503-7.
- [41] WU, Xiao-Feng. A general and selective zinc-catalyzed oxidation of sulfides to sulfoxides. *Tetrahedron letters*. 2012, vol. 53, issue 33, s. 4328-4331. ISSN 0040-40639.
- [42] HUSSAIN, Sahid, et al. Borax-Catalyzed and pH-Controlled Selective Oxidation of Organic Sulfides by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: An Environmentally Clean Protocol. *European Journal of Organic Chemistry*. 2009, vol. 20, issue 20, s. 3319-3322. ISSN 1099-0690.
- [43] PŘECH, Jan, Russel E. MORRIS a Jiří ČEJKA. Selective oxidation of bulky organic sulphides over layered titanosilicate catalyst. *Catal. Sci. Technology*. 2016, vol. 6, issue 8, s. 2775-2786. ISSN 2044-4761. Dostupné z doi: 10.1039/c5cy02083b.
- [44] ELIÁŠOVÁ, Pavla a kol. The ADOR mechanism for the synthesis of new zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 2015, vol. 44, issue 20, s. 7177-7206. ISSN 1460-4744.
- [45] MURUGAVEL, Ramaswamy a Herbert W. ROESKY. Titanosilicates: Recent developments in synthesis and use as oxidation catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, vol. 36, issue 5, s. 477 – 479. ISSN 1521-3773.
- [46] ŠKODA, David. *Syntéza metalosilikátových materiálů pomocí nehydrolytických metod*. Brno, 2016. Disertační práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie.
- [47] CLERICI, Mario G. Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite. *Applied Catalysis*. 1991, vol. 68, issue 1, s. 249-261. ISSN 1873-3875. Dostupné z doi: 10.1016/S0166-9834(00)84106-8.
- [48] HONG, Nguyen Khanh Dieu a kol. In situ XANES studies of titanium sites and their reactivities in nanoporous titanosilicate frameworks. *Petrol Vietnam Journal*. 2012, vol. 6, s. 50-57.



- [49] HULEA Vasil, Patrice MOREAU a Francesco Di RENZO. Thioether oxidation by hydrogen peroxide using titanium-containing zeolites as catalysts. *Journal of molecular catalysis A: chemical*. 1996, vol. 111, issue 3, s. 325-332. ISSN 1381-1169.
- [50] ELDRIDGE, Geoffrey T. *Establishment of a structure activity relationship in heterogeneous titanosilicate catalysts for olefin epoxidation via building block method*. Tennessee, 2016. Disertační práce. University of Tennessee-Knoxville. Dostupné z: [http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1441&context=utk\\_graddiss](http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1441&context=utk_graddiss)
- [51] XU, Ruren a kol. *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*. Singapore: WILEY, 2007. ISBN 978-0-470-82233-3.
- [52] BAERLOCHER, Christian. *Database of zeolite structures* [online]. [vid. 2017-05-06]. Dostupné z: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [53] STOCKER, Michael, H. G. KARGE, J. C. JANSEN a J. WEITKAMP (ed.). *Advanced zeolite science and applications*. 1<sup>st</sup> edition. Amsterodam: ELSEVIER, 1994. ISBN 0-444-82001-9.
- [54] RATNASAMY, Paul, D. SRINIVAS a Helmut KNOZINGER. Active sites and reactive intermediates in titanium silicate molecular sieves. *Adv. Catal.* 2004, vol. 48, s. 1-169. ISSN 1615-4169. Dostupné z doi: 10.1002/chin.200450212.
- [55] VALTCHEV, Valentin, Svetlana MINTOVA a Michael TSAPATSIS (ed.). *Ordered porous solids: recent advances and prospects*. 1<sup>st</sup> edition. Oxford: ELSEVIER, 2009. ISBN 978-0-444-53189-6.
- [56] BOWLES, J. F. W. a kolektiv (ed.). *Rock-forming minerals: Non-silicates: oxides, hydroxides and sulphides*. Volume 5A, 2<sup>nd</sup> edition. Londýn: The Geological society, 2011. ISBN 978-1-86239-315-8.
- [57] MIHELIČ, Andrej. *XANES spectroscopy* [online]. [vid. 2017-03-16]. Dostupné z: <http://sabotin.ung.si/~arcon/xas/xanes/xanes-theory.pdf>

- [58] ECKENFELDER, Wesley, Alan R. BOWERS a John A. ROTH (ed.). *Chemical oxidation: Technologies for nineties*, vol. 5. Lancaster: CRC PRESS, 1997. ISBN 1-56676-502-1.
- [59] ALI, Eaqub, Motiar RAHMAN, Shaheen M. SARKAR a Sharifah B. A. HAMID. Heterogeneous metal catalysts for oxidation reactions. *Journal of Nanomaterials*. 2014, vol. 2014, article ID 192038. ISSN 1687-4129. Dostupné také z doi: 10.1155/2014/192038.
- [60] GLERICI, Mario G. a Oxana A. KHOLDEEVA. Liquid phase oxidation via heterogeneous catalysis: Organic synthesis and industrial applications. WILEY, 2013. ISBN 978-0-470-91552-3.
- [61] Mc MURRY, John. *Organická chemie*. 1. vydání. Brno: VUTIUM, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [62] SVOBODA, Jiří a kol. *Organická chemie I*. 1. vydání. Praha: VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-561-7.
- [63] KACZOROWSKA, Katarzyna, Zofia KOLARSKA, Katarzyna MITKA a Piotr KOWALSKI. Oxidation of sulfides to sulfoxides. Part 2: Oxidation by hydrogen peroxide. *Tetrahedron*. 2005, vol. 61, issue 730, s. 8315-8327. ISSN 0040-4020.
- [64] BACKVALL, Jean-Erling (ed.). *Modern oxidation methods*. 2<sup>nd</sup> edition. WILEY, 2011. ISBN 978-3-527-63227-5.
- [65] TROST, Barry Martin. Chemical chameleons. Organosulfons as synthetic building blocks. *Bull. Chem. Soc.* 1988, vol. 61, issue 1, s. 107-124. ISSN 0009-2673.
- [66] SATO, Kazuhiko a kol. Oxidation of sulfides to sulfoxides and sulfones with 30% hydrogen peroxide under organic solvent and halogen free conditions. *Tetrahedron*. 2001, vol. 57, issue 13, s. 2469-2476. ISSN 0040-4020. Dostupné z doi: 10.1016/S0040-4020(01)00068-0.

- [67] STRUKUL, Giorgio (ed.). *Catalytic oxidation with hydrogen peroxide as oxidant*. SPRINGER, 2013. ISBN 978-90-481-4163-0.
- [68] ROBSON, Harry (ed.). *Verified Syntheses of zeolitic materials*. 2<sup>nd</sup> rev. edition. Amsterdam: ELSEVIER, 2001. ISBN 0-444-50703-5.
- [69] NA, Kyungsu a kol. MFI titanosilicates nanosheets with single-unit cell thickness as an oxidation catalyst using peroxides. *ASC catal.* 2011, vol. 1, issue 8, s. 901-907. ISSN 2155-5435. Dostupné z doi: 10.1021/cs2002143.
- [70] PŘECH, Jan, Pavla ELIÁŠOVÁ, D. ALDHAYAN a Martin KUBŮ. *Catylisis today*. 2015, vol. 243, s. 134-140. ISSN 0920-5861.
- [71] WILDE, Nicole, Jan PŘECH, Marika PELZ, Martin KUBŮ, Jiří ČEJKA a Roger CLASER. Accessibility enhancement of TS-1 based catalysts for improving the epoxidation of plant oil-derived substrates.
- [72] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. dopl. vydání. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- [73] KRUPKA, Jiří. *Vyhodnocování chromatografických dat* [online]. [vid. 2017- 02-05]. VŠCHT – Ústav organické technologie. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/lab/d.pdf>
- [74] WANG, Xiaobin a kol. Catalytic properties of benzene hydroxylation by TS-1 film reactor and Pd-TS-1 composite membrane reactor. *Catalysis Today*. 2010, vol. 156, issue 3-4, s. 288-294. ISSN 0920-5861. Dostupné z doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.034
- [75] KLIKA, Zdeněk, Michal RITZ a Soňa ŠTUDENTOVÁ. *Strukturní a texturní analýza*. 1. vydání. Ostrava: Vysoká škola báňská – TUO, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, 2013. ISBN 978-80-248-3341-5.

## SEZNAM PŘÍLOH

<b>Příloha 1:</b> EXP_1 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	69
<b>Příloha 2:</b> EXP_2 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	69
<b>Příloha 3:</b> EXP_3 (TS-1/II, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	69
<b>Příloha 4:</b> EXP_4 (TS-1/II, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	70
<b>Příloha 5:</b> EXP_5 (blank, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	70
<b>Příloha 6:</b> EXP_6 (blank, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	70
<b>Příloha 7:</b> EXP_7 (TS-1/PiliSi, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	71
<b>Příloha 8:</b> EXP_8 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	71
<b>Příloha 9:</b> EXP_9 (TS-1/I, 0 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	71
<b>Příloha 10:</b> EXP_10 (TS-1/I, 10 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	72
<b>Příloha 11:</b> EXP_11 (TS-1/I, 60 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	72
<b>Příloha 12:</b> EXP_12 (TS-1/lam, 0 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	72
<b>Příloha 13:</b> EXP_13 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4, jednorázově).....	73
<b>Příloha 14:</b> EXP_14 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4, jednorázově).....	73
<b>Příloha 15:</b> EXP_15 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4, postupně).....	74
<b>Příloha 16:</b> EXP_16 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4, postupně).....	74
<b>Příloha 17:</b> EXP_17 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 100, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	75
<b>Příloha 18:</b> EXP_18 (TS-1/I, neaktivován, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	75
<b>Příloha 19:</b> EXP_19 (TS-1/I, neaktivován, 30 °C, s/c = 20, s/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 2).....	75

## PŘÍLOHY

**Příloha 1:** EXP\_1 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,9	33,8	10,4	6,2	0,6	0,4	1,0
30	18,0	35,9	11,2	6,8	0,6	0,4	1,0
45	23,3	46,6	14,6	9,1	0,6	0,4	1,0
60	27,3	54,6	17,3	10,9	0,6	0,4	1,0
120	29,8	59,6	19,8	11,5	0,7	0,4	1,1
180	39,9	79,7	27,0	14,9	0,7	0,4	1,1
240	40,4	80,7	27,2	15,3	0,7	0,4	1,1

**Příloha 2:** EXP\_2 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	18,3	36,7	11,6	6,6	0,6	0,4	1,0
30	21,8	43,6	13,5	8,2	0,6	0,4	1,0
45	24,2	48,4	15,0	9,2	0,6	0,4	1,0
60	27,2	54,4	16,9	10,6	0,6	0,4	1,0
120	33,6	67,1	21,4	13,4	0,6	0,4	1,0
180	41,0	82,0	26,5	16,5	0,6	0,4	1,0
240	45,6	91,2	29,3	17,8	0,6	0,4	1,0

**Příloha 3:** EXP\_3 (TS-1/II, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,2	32,3	10,5	5,4	0,6	0,3	1,0
30	19,7	39,5	13,1	6,7	0,7	0,3	1,0
45	22,1	44,2	14,9	7,6	0,7	0,3	1,0
60	24,6	49,1	16,6	8,3	0,7	0,3	1,0
120	36,0	72,0	25,5	12,3	0,7	0,3	1,1
180	38,2	76,3	27,4	12,5	0,7	0,3	1,0
240	42,5	85,0	30,6	13,4	0,7	0,3	1,0

**Příloha 4: EXP\_4 (TS-1/II, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	15,4	30,7	10,3	5,2	0,7	0,3	1,0
30	17,7	35,4	12,2	6,1	0,7	0,3	1,0
45	21,1	42,3	14,8	7,1	0,7	0,3	1,0
60	24,3	48,6	17,5	8,1	0,7	0,3	1,1
120	31,6	63,2	22,6	9,9	0,7	0,3	1,0
180	36,5	73,1	27,4	11,4	0,7	0,3	1,1
240	38,0	76,1	29,0	11,7	0,8	0,3	1,1

**Příloha 5: EXP\_5 (blank, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	15,9	31,8	9,2	5,3	0,5	0,5	0,9
30	15,7	31,5	9,0	5,1	0,5	0,5	0,9
45	16,3	32,5	9,0	5,1	0,5	0,5	0,9
60	16,6	33,1	9,3	5,2	0,5	0,5	0,9
120	17,3	34,6	9,8	5,2	0,5	0,5	0,9
180	17,5	35,1	10,4	5,3	0,5	0,5	0,9
240	17,3	34,7	10,5	5,3	0,5	0,5	0,9

**Příloha 6: EXP\_6 (blank, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	18,1	36,1	9,4	7,9	0,5	0,5	1,0
40	19,4	38,8	9,0	6,7	0,5	0,5	1,0
60	17,5	35,1	9,3	7,5	0,5	0,5	1,0
120	17,6	35,1	9,3	7,6	0,5	0,5	1,0
180	18,7	37,5	9,4	7,5	0,6	0,4	1,0
240	16,8	33,5	0,1	7,1	0,6	0,5	1,1

**Příloha 7: EXP\_7 (TS-1/PilSi, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	19,9	39,9	14,5	5,8	0,7	0,3	1,0
30	23,4	46,8	18,3	5,7	0,8	0,2	1,0
45	26,9	53,7	21,8	5,8	0,8	0,2	1,0
60	30,6	61,2	25,8	6,0	0,8	0,2	1,0
120	38,3	76,7	34,0	6,2	0,9	0,2	1,1
180	44,6	89,2	40,5	6,3	0,9	0,1	1,1
240	47,6	95,1	43,9	6,3	0,9	0,1	1,1

**Příloha 8: EXP\_8 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	42,1	84,2	38,0	4,9	0,9	0,0	1,0
30	45,3	90,5	48,2	3,3	1,0	0,0	1,0
45	48,9	97,8	48,3	2,5	1,0	0,0	1,0
60	48,9	97,8	49,2	2,3	1,0	0,0	1,0
120	49,5	99,0	49,6	2,3	1,0	0,0	1,0
180	49,7	99,4	49,5	2,3	1,0	0,0	1,0
240	49,8	99,6	49,5	2,3	1,0	0,0	1,0

**Příloha 9: EXP\_9 (TS-1/I, 0 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)**

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H202</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	20,0	40,0	10,5	8,4	0,5	0,4	0,9
40	21,1	42,1	10,5	8,4	0,5	0,4	0,9
60	20,3	40,6	10,6	8,6	0,5	0,4	0,9
120	20,8	41,6	11,2	8,8	0,5	0,4	1,0
180	21,0	42,0	11,1	8,9	0,5	0,4	1,0
240	21,1	42,2	11,1	9,0	0,5	0,4	1,0

**Příloha 10:** EXP\_10 (TS-1/I, 10 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	16,9	33,8	11,4	6,8	0,7	0,4	1,1
40	16,7	33,4	10,8	7,1	0,6	0,4	1,1
60	17,3	34,7	11,0	7,9	0,6	0,5	1,1
120	19,2	38,3	11,5	8,4	0,6	0,4	1,0
180	20,5	41,1	12,6	9,8	0,6	0,5	1,1
240	22,1	44,3	13,5	10,7	0,6	0,5	1,1

**Příloha 11:** EXP\_11 (TS-1/I, 60 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	28,5	57,0	17,1	12,3	0,6	0,4	1,0
20	39,3	78,5	22,7	18,2	0,6	0,5	1,0
30	45,1	90,1	26,7	21,2	0,6	0,5	1,1
40	47,7	95,5	28,4	22,1	0,6	0,5	1,1
60	47,9	95,8	28,3	22,1	0,6	0,5	1,1
120	47,6	95,2	28,6	22,3	0,6	0,5	1,1
180	48,4	96,7	27,4	21,5	0,6	0,4	1,0
240	47,6	95,2	28,6	22,3	0,6	0,5	1,1

**Příloha 12:** EXP\_12 (TS-1/lam, 0 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	25,9	51,8	17,3	8,2	0,7	0,3	1,0
40	27,9	55,9	19,8	8,1	0,7	0,3	1,0
60	29,0	58,0	21,2	8,1	0,7	0,3	1,0
120	33,8	67,6	26,1	7,7	0,8	0,2	1,0
180	35,3	70,6	28,1	7,6	0,8	0,2	1,0
240	37,9	75,8	30,8	7,3	0,8	0,2	1,0



**Příloha 13:** EXP\_13 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,4, jednorázově)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	68,7	68,7	43,2	27,8	0,6	0,4	1,0
30	81,8	81,8	52,0	33,8	0,6	0,4	1,0
45	76,5	76,5	48,7	31,7	0,6	0,4	1,1
60	84,4	84,4	55,7	34,3	0,7	0,4	1,1
90	88,2	88,2	57,1	35,6	0,6	0,4	1,1
120	92,0	92,0	59,4	38,4	0,6	0,4	1,1
180	95,0	95,0	60,4	40,0	0,6	0,4	1,1
240	97,0	97,0	61,3	42,3	0,6	0,4	1,1

**Příloha 14:** EXP\_14 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,4, jednorázově)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	67,0	67,0	43,4	26,2	0,6	0,4	1,0
30	84,5	84,5	53,8	35,2	0,6	0,4	1,1
45	83,9	83,9	55,0	32,4	0,7	0,4	1,0
60	87,9	87,9	58,3	34,2	0,7	0,4	1,1
90	92,8	92,8	61,4	37,4	0,7	0,4	1,1
120	95,7	95,7	62,9	39,5	0,7	0,4	1,1
180	98,7	98,7	63,2	41,8	0,6	0,4	1,1
240	99,5	99,5	61,8	44,3	0,6	0,4	1,1

**Příloha 15:** EXP\_15 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,4, postupně)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	15,9	15,9	9,9	5,8	0,6	0,4	1,0
30	19,6	19,6	12,0	7,7	0,6	0,4	1,0
60	19,8	19,8	12,6	7,5	0,6	0,4	1,0
75	39,2	39,2	22,4	17,8	0,6	0,5	1,0
90	38,6	38,6	22,5	17,4	0,6	0,5	1,0
120	41,3	41,3	24,4	18,3	0,6	0,4	1,0
135	58,9	58,9	32,8	28,8	0,6	0,5	1,0
180	69,2	69,2	33,0	35,2	0,5	0,6	1,1
195	77,5	77,5	39,5	42,5	0,5	0,5	1,1
240	81,0	81,0	39,5	45,9	0,5	0,6	1,1
255	90,2	90,2	39,3	55,5	0,4	0,6	1,1
300	91,6	91,6	37,3	55,6	0,4	0,6	1,0

**Příloha 16:** EXP\_16 (TS-1/lam, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0,4, postupně)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,1	16,1	9,8	5,8	0,6	0,4	1,0
30	20,3	20,3	12,3	8,0	0,6	0,4	1,0
60	20,4	20,4	13,1	7,7	0,6	0,4	1,0
75	34,6	34,6	19,9	15,4	0,6	0,4	1,0
90	37,6	37,6	21,8	16,7	0,6	0,4	1,0
120	41,8	41,8	24,6	18,7	0,6	0,4	1,0
135	59,4	59,4	32,6	29,0	0,5	0,5	1,0
180	67,0	67,0	34,9	32,7	0,5	0,5	1,0
195	75,0	75,0	42,3	38,5	0,6	0,8	1,4
240	79,1	79,1	39,1	44,5	0,5	0,6	1,1
255	89,1	89,1	39,5	54,9	0,4	0,6	1,1
300	91,5	91,5	41,1	60,4	0,4	0,7	1,1

**Příloha 17:** EXP\_17 (TS-1/I, 30 °C, s/c = 100, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	18,0	28,6	8,6	9,4	0,5	0,5	1,0
40	14,5	29,0	7,5	6,1	0,5	0,4	0,9
60	15,7	31,4	7,0	5,7	0,4	0,4	0,8
180	17,5	35,0	8,3	7,4	0,5	0,4	0,9
240	18,0	35,9	9,7	9,5	0,5	0,5	1,1

**Příloha 18:** EXP\_18 (TS-1/I, neaktivován, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
20	15,0	30,0	9,6	5,5	0,6	0,4	1,0
30	16,6	33,2	10,4	6,2	0,6	0,4	1,0
45	18,5	36,9	11,7	6,9	0,6	0,4	1,0
60	21,1	42,2	13,3	7,9	0,6	0,4	1,0
120	27,0	54,0	17,5	10,1	0,6	0,4	1,0
180	33,7	67,5	22,2	12,7	0,7	0,4	1,0
240	36,7	73,5	24,6	13,7	0,7	0,4	1,0

**Příloha 19:** EXP\_19 (TS-1/I, neaktivován, 30 °C, s/c = 20, s/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 2)

Čas odběru [min]	X <sub>FMS</sub> [%]	X <sub>H2O2</sub> [%]	Y <sub>FMSO</sub> [%]	Y <sub>FMSO2</sub> [%]	S <sub>FMSO</sub> [-]	S <sub>FMSO2</sub> [-]	Suma S [-]
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	15,0	30,0	9,1	4,6	0,6	0,3	0,9
30	16,6	33,3	10,6	5,5	0,6	0,3	1,0
45	19,8	39,5	12,7	7,0	0,6	0,4	1,0
60	20,1	40,1	12,9	6,8	0,6	0,3	1,0
120	25,9	51,7	17,1	9,3	0,7	0,4	1,0
180	31,5	63,0	20,7	11,3	0,7	0,4	1,0
240	34,9	69,8	23,0	12,2	0,7	0,4	1,0